

Metallphasenbildung in PtX-Zeolithen

Untersuchungen mittels rechnergestützter Thermischer
Desorptions-Spektroskopie (TDS) und Transmissions-
Elektronenmikroskopie (TEM)

von
Dieter Exner

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –
am Fachbereich Biologie/Chemie
der Universität Bremen

Bremen 1985

Metallphasenbildung in PtX-Zeolithen

Untersuchungen mittels rechnergestützter Thermischer
Desorptions-Spektroskopie (TDS) und Transmissions-
Elektronenmikroskopie (TEM)

von
Dieter Exner

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

am Fachbereich Biologie/Chemie
der Universität Bremen

Bremen 1985

Tag des öffentlichen Kolloquiums: 9.12.1985

Gutachter der Dissertation:

Prof. Dr. G. Schulz-Ekloff

Prof. Dr. N. I. Jaeger

Inhaltsverzeichnis

0. Einleitung	1
1. Thermische Desorptions-Spektroskopie (TDS) / Experimentelles	3
1.1 Hardware	3
1.2 Software	8
1.2.1 Konzept	8
1.2.2 Datenerfassung, -Reduktion und -Ablage	8
1.2.3 Auswertung der TDS-Daten	10
1.3 Meßbedingungen / Experimentelles	11
2. Reduktion und Metallphasenbildung in PtX-Zeolithen	13
2.1 Abhängigkeit der resultierenden Platinphase von den Reduktionsbedingungen	13
2.1.1 Experimentelles	13
2.1.2 Ergebnisse	17
2.1.2.1 Reduktion gering entwässerter Proben im Festbett	17
2.1.2.2 Reduktion stark entwässerter Proben im Vakuum	23
2.1.2.3 Reduktion bei mittlerer Entwässerung der Proben im Wirbelbett	29
2.1.3 Interpretation	32
2.1.3.1 Reduktion gering entwässerter Proben	32
2.1.3.2 Reduktion stark entwässerter Proben	36
2.1.3.3 Reduktion bei mittlerer Entwässerung der Proben	42
2.1.4 Zusammenfassung	43
2.2 Simulation der Platinagglomeration auf einem Rechner mit Hilfe eines einfachen Modells	46
2.2.1 Vorbemerkungen und Beschreibung des Agglomerationsmodells	46
2.2.2 Mathematische Formulierung der Modellvorstellungen und Umsetzung in Simulationsrechnungen zur Agglomeration	49
2.2.3 Ergebnisse der Simulationsrechnungen	53
2.2.4 Schlußfolgerungen	61

3. Die Zeolithmatrix nach der Metallphasenbildung	63
3.1 Experimentelle Vorbemerkungen	63
3.2 Thermische Desorptions-Spektroskopie (TDS)	64
3.2.1 Ergebnisse	64
3.2.2 Interpretation	77
3.3 Röntgenstrukturanalyse (Debye Scherrer)	81
3.3.1 Ergebnisse	81
3.3.2 Interpretation	91
3.4 Zusammenfassung	93
4. TDS-Untersuchungen der O ₂ - und CO-Desorption von reduzierten PtX-Zeolithen	96
4.1 Experimentelles	96
4.2 Sauerstoff-Desorption	97
4.2.1 Ergebnisse	97
4.2.2 Interpretation	99
4.3 CO-Desorption	101
4.3.1. Ergebnisse	102
4.3.2 Interpretation	105
4.4 Zusammenfassung	106
5. Zusammenfassung	107
6. Literaturverzeichnis	110
Anhang	
A. Kohlenwasserstoff-Gemischanalyse anhand gering aufgelöster Massenspektren dynamischer Prozesse	A1
A.1 Analysenkonzept	A1
A.1.1 Randbedingungen / Voraussetzungen	A2
A.1.2 Experimentelles	A3
A.1.3 Analysenverfahren	A3
A.1.4 Modifizierungen des Analysenverfahrens	A5

A.2 Testergebnisse	A9
A.3 Schlußfolgerungen und Perspektive	A13
A.4 Literaturverzeichnis zur Gemischanalyse	A15

B. Programm AGGSIM zur Simulation der Platin- agglomeration in X-Zeolithen	B1
---	----

0. Einleitung

Metallbeladene Zeolithe besitzen eine zentrale Bedeutung in der Petrochemie; sie finden infolge eines Zusammenwirkens der Metallteilchen und der Säurezentren eine breite Anwendung als bifunktionelle Katalysatoren in Hydrocracking-Reaktionen [Bre 74, Ime 80, Jac 77, Rab 76]. Sie werden zur Zeit außerdem auf ihre Anwendungsmöglichkeiten in der CO-Hydrierung zu Methanol und dessen anschließender Weiterverarbeitung zu Benzin hin untersucht [BTa 85].

Trotz der weiten Verbreitung metallbeladener Zeolithkatalysatoren sind die Vorstellungen über die Bildung der Metallphasen noch lückenhaft. Modelle, die einen allgemeinen Zusammenhang zwischen den Reduktionsparametern (wie dem Austauschgrad, dem Wassergehalt oder dem Temperaturprogramm), dem Reduktionsmechanismus und der resultierenden Teilchengrößenverteilung herstellen, fehlen bisher.

In der vorliegenden Arbeit werden - ausgehend von den erfolgreichen Versuchen einer gezielten Teilchengrößenvariation in PtX-Zeolithen [Exn 80] - die in der Arbeitsgruppe "angewandte Katalyse" entwickelten Hypothesen zur Metallphasenbildung in Platinzeolithen durch weitere umfangreiche Untersuchungen abgesichert. Das Ziel ist die Erfassung der wesentlichen Parameter für die reproduzierbare Herstellung größerer, für die Durchführung katalytischer Messungen benötigter Chargen von Platin-Metall-Zeolithen. Da sich größere Zeolithmengen nur schlecht entwässern lassen, muß in diesem Zusammenhang als ein Parameter der Wassergehalt der Proben zur Reduktionszeit und seine Auswirkungen auf die Metallphasenbildung und die Zeolithmatrix berücksichtigt werden.

Die experimentellen Untersuchungen der Metallphasenbildung werden durch - auf einem einfachen Modell basierende - Simulationsrechnungen zur Pt⁰-Agglomeration in Zeolithen ergänzt.

Durch ein geeignetes Konzept der rechnergestützten Datenerfassung und -Auswertung kann der Autoreduktionsprozeß der $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -ausgetauschten Zeolithe problemlos mit Hilfe der Thermischen Desorptions-Spektroskopie (TDS) verfolgt werden. Die TDS wird darüber hinaus auch zur Untersuchung der Zeolithmatrix nach der Metallphasenbildung eingesetzt, sowie für orientierende Messungen zu den Adsorptionseigenschaften von Platinteilchen in Zeolithen. Letztere stehen im Zusammenhang mit katalytischen Messungen zum Auftreten eines Teilchengrößeneffektes in PtX-Zeolithen [Wil 85, Sve 85, Jae 85].

Im Zusammenhang mit den letztgenannten Arbeiten wurde ein Verfahren zur Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen anhand ihres Massenspektrums entwickelt, das geeignet ist, Katalysatoren nach deren Einsatz in der CO-Hydrierung mit der Methode der TDS zu untersuchen. Zur Dokumentation der Möglichkeiten, die das Verfahren bezüglich einer schnellen Analyse von Gasgemischen beinhaltet, ist es der Arbeit im Anhang beigelegt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte das Verfahren nicht genutzt werden.

1. Thermische Desorptions-Spektroskopie (TDS) / Experimentelles

1.1 Hardware

Abbildung 1-1 zeigt einen Plan der TDS-Apparatur.

Der HV-Rezipient ist über eine Turbomolekularpumpe (23) mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe (25) auf einen Restgasdruck von 10^{-3} mPa evakuierbar. Sämtliche Außenwände des HV-Bereiches sind durch externe Heizungen bis 400°C ausheizbar. Am oberen Ende des Rezipienten befindet sich eine Sichtscheibe (7), durch die das Einbringen der Proben in den im Inneren befindlichen Ofen (8) beobachtet werden kann. Der Ofen ist über einen Regler mit Thyristor-Stellglied (5) bis maximal 720°C geregelt aufheizbar. Die Temperaturmessung für die Regelung erfolgt mit einem gesonderten Thermoelement (13) direkt neben der Heizung, um die Trägheit der Regelstrecke möglichst gering zu halten.

Die Proben befinden sich in einem Probenschiffchen (9) mit 5 x 16 mm großem Boden, welches im Ofen auf zwei Thermoelementen (13) liegt^{*)} (Abbildung 1-2). Das Einbringen der Proben ins Vakuum und in den Ofen geschieht über eine Probenschleuse (11) mit Stützvakuum. Die Schleuse besteht aus einer Schubstange (10) mit einer Einbuchtung für das Probenschiffchen, wird von Teflondichtungen geführt und ist drehbar. Das Probenschiffchen wird von der Schubstange in den Ofen überführt, indem die beiden Thermoelemente mittels eines Manipulators unter das (vor dem Ofen in der Stangen-Einbuchtung befindliche) Schiffchen geschoben werden, dieses dann durch Kippen der Stange auf den Thermoelementen aufliegt und die Thermoelemente samt Probenschiffchen wieder in den Ofen zurückgezogen werden (Abbildung 1-2). Die Evakuierung der Probenschleuse erfolgt über eine Zeolith-Adsorptionsfalle (1) durch eine Drehschieberpumpe (4). Für das Einfüllen luftempfindlicher Proben ins Schiffchen befindet sich eine Schutzgasbox (6) an der Schubstange.

^{*)} von den beiden Thermoelementen zur Messung der Probentemperatur ist in Abbildung 1-1 nur eines eingezeichnet.

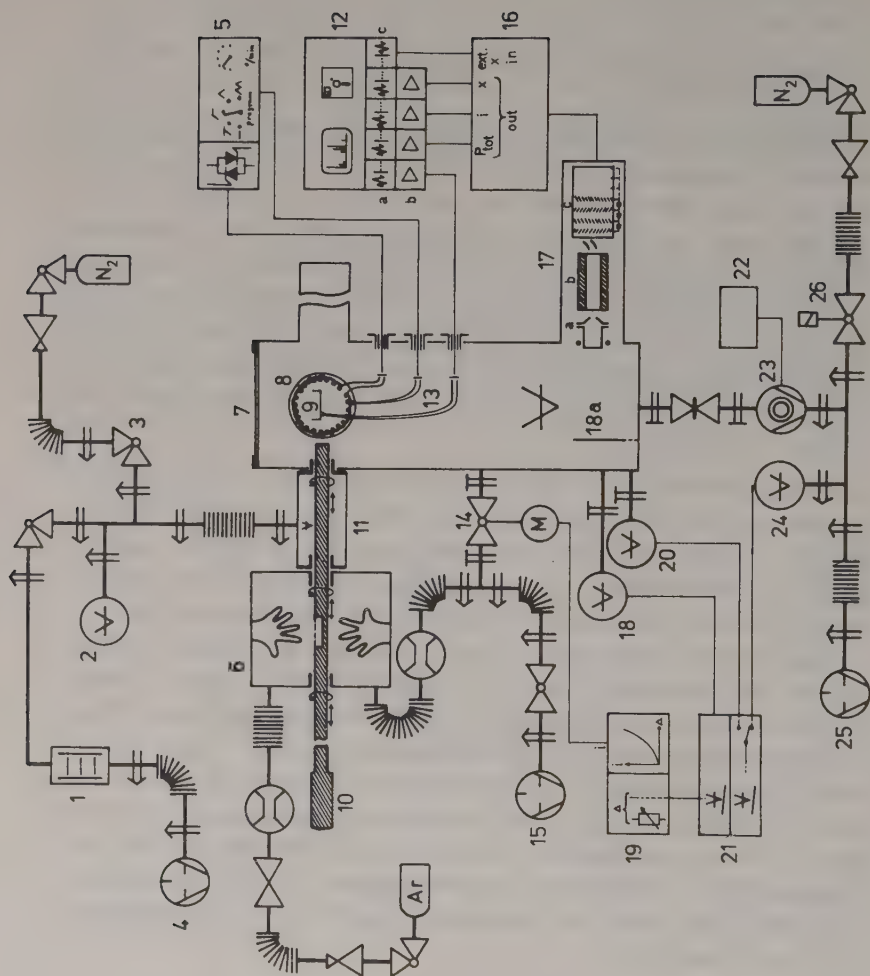
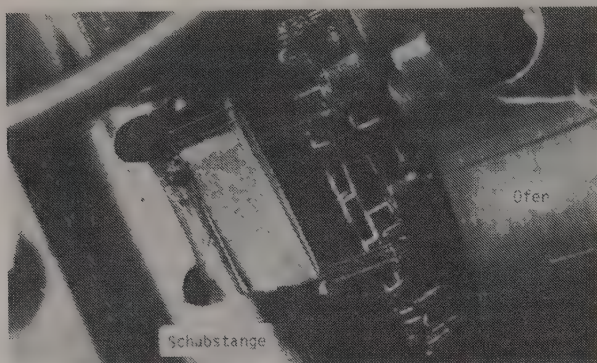


Abbildung 1-1 TDS-Apparatur
=====

- 1 Zeolith-Adsorptionsfalle
- 2 Membran-Manometer
- 3 Belüftungsventil für das Schleusen-Vakuum
- 4 Drehschieberpumpe "trivac D4A" (Leybold Heraeus (LH))
- 5 Temperaturregler "L 70" mit Stellglied (Linseis)
- 6 Schleusen-Schutzgasbox
- 7 Sichtscheibe
- 8 Ofen
- 9 Probenschiffchen (Wolfram)
- 10 Schubstange mit Einbuchtung für das Probenschiffchen
- 11 Probenschleuse (LH)
- 12 Prozeßrechner "PDP 11/03" (64 kByte, DEC) mit Floppy-Laufwerk "RX Ø2" (DEC),
Nadeldrucker "LA 36" (DEC) mit Graphic-Erweiterung (ISI Computer) und Bild-
schirmterminal "VT 105" (DEC)
 - a 12 Bit A/D-Wandler (DEC)
 - b Operationsverstärker
 - c 12 Bit D/A-Wandler (DEC)
- 13 Mantel-Thermoelemente
- 14 regelbarer Gaseinlaß
- 15 Drehschieberpumpe "trivac D4A" (LH)
- 16 Quadrupol-Massenspektrometer "Q200" (LH)
- 17 Quadrupol-Meßkopf (LH)
 - a Ionenquelle
 - b Trennsystem
 - c Multiplier
- 18 Ionisations-Vakuummeter "IE 211" (LH)
- 18a Massenblende
- 19 Druckregler "SM 20" (LH)
- 20 thermische Leitfähigkeits-Meßröhre "TR 205" (LH)
- 21 "Combivac IT 20" (LH)
- 22 Frequenzwandler "NT 220" (LH)
- 23 Turbomolekularpumpe "Turbovac 220" (LH)
- 24 thermische Leitfähigkeits-Meßröhre "TR 206" (LH)
- 25 Drehschieberpumpe "trivac D 16A" (LH)
- 26 Belüftungsventil

Abbildung 1-2 Überführung des Probenschiffchens von der Schubstange (links im Bild) in den Ofen (rechts im Bild). Das Schiffchen befindet sich schon auf den beiden Thermoelementen.



Für die Durchführung von Eichmessungen (Aufnahme von Eichgas-Spektren) und zur Kontrolle des Gases in der Schleusenbox besitzt der Rezipient einen regelbaren Gaseinlaß. Er besteht aus einem Eckventil (14) mit Synchronmotor, welcher von einem Druckregler (19) gesteuert wird. Der Solldruckwert wird am Regler vorgegeben und mit dem Meßwert eines Ionisationsvakuummeters (18) verglichen. Zur Kontrolle des Vorvakuums bzw. des Hauptvakuums (nach Belüftung) besitzt das Druckmeßgerät (21) neben der Ionenquelle noch zwei (umschaltbare) thermische Leitfähigkeits-Meßbrücken (20,24).

Die Gasanalyse erfolgt mittels eines einfachen Quadrupol-Massenspektrometers (16), dessen SEV-Meßkopf (17) derart installiert^{o)} ist, daß die Ionenquelle (17a)^{*)} nicht durch eventuell herabfallende Proben getroffen werden kann. Das Gerät erfaßt den Massenzahlbereich von 1-200, besitzt

^{o)} einige mm in der Außenwand versenkt.

^{*)} Der größte Teil der Messungen wurde mit Thoriumoxid-beschichteten Iridium Kathoden durchgeführt. Diese Kathoden mußten allerdings nach wenigen Malen Ausheizens ausgetauscht werden, da sie offenbar mit zunehmender Alterung eine Spaltung des Restgaswassers mit einer hohen Ausbeute an O⁻ und H⁻-Ionen bewirkten: beim üblichen Rest-

eine Auflösung von $\Delta m \leq 1$ und die Elektronenstoßionisation erfolgt mit 120 eV. Zur Vermeidung einer wechselseitigen Beeinflussung der beiden Ionenquellen (17a und 18) ist auf der optischen Achse zwischen ihnen eine Massenblende (18a) angebracht.

Die Meßdaten (Massenspektren, Totaldruck^{#)}, Temperatur) werden mit Hilfe eines Prozeßrechners (12) erfaßt und verarbeitet; die Meßsignale werden von Operationsverstärkern (12b) an die Eingänge des A/D-Wandlers (12a) adaptiert. Zur Steuerung des Massenspektrometers durch den Rechner ist ein D/A-Wandler (12c) installiert. Die Ablage der Daten geschieht auf Floppy Disc; zur graphischen Darstellung der Ergebnisse wird ein Nadel-drucker mit Graphic-Erweiterung eingesetzt.

gasdruck von 10^{-3} mPa wurden mit dem Massenspektrometer bis zu 10^{-1} mPa und sehr hohe Partialionenströme bei den Massenzahlen 16 und 1 (weniger stark auch bei 17 und 2) gemessen. Der Peak bei der Massenzahl 16 besaß einen für sogenannte Desorptionspeaks (von der Kathodenoberfläche herrührende Ionen; Mitteilung des Geräteherstellers) typischen verbreiterten Fuß. Mit der Rhe-Kathode tritt dieser Effekt nicht mehr auf; es ergeben sich aber Probleme mit der Emissionsstromregelung, die zu einem Verrauschen der TD-Spektren führen.

^{#)} Es kann wahlweise der Totaldruckmeßwert des Massenspektrometers oder des Druckmeßgerätes registriert werden.

1.2 Software

1.2.1 Konzept

Die Erfassung und Verarbeitung der TDS-Daten geschieht in zwei getrennten Schritten:

- 1.) Datenerfassung, Datenreduktion und Datenablage;
- 2.) Auswertung der abgelegten Meßdaten.

Die Spektren, die nach der Datenreduktion als Linienspektren (1 Meßwert pro Massenzahl) vorliegen, werden grundsätzlich vollständig gespeichert; innerhalb des gescanten Massenzahlbereiches können später also alle Partialionenstrommeßwerte in die Auswertung einbezogen werden (siehe z.B. Gemischanalyse; Anhang A).

1.2.2 Datenerfassung, -Reduktion und -Ablage

Die Erfassung der TDS-Daten (Programm SPMESS) geschieht bisher passiv, d.h. das Massenspektrometer wird nicht vom Rechner gesteuert^{*)}. Die Datenerfassung, ihre Reduktion zu Linienspektren und deren Darstellung auf dem Bildschirm sowie die Ablage auf Floppy Disc erfolgen bisher synchron^{o)}; ein neues Spektrum wird also erst dann registriert, wenn das vorherige auf dem Bildschirm abgebildet ist und gegebenenfalls gespeichert wurde.

Zu Beginn der Messung werden im Dialog die Meßbedingungen (z.B. SEV-Spannung) sowie ein erläuternder Text erfragt; dazu gehört auch die Angabe, ob und in welchen Temperaturschritten automatisch ein Spektrum gespeichert werden soll. Weiterhin können zur Calibrierung des Massenzahlbereiches auch unreduzierte (kontinuierliche) Spektren auf dem Bildschirm verfolgt werden.

^{*)} Das Programm zur Steuerung des Massenspektrometers ist noch nicht entwickelt, da der D/A-Wandler erst später installiert wurde.

^{o)} Eine asynchrone Datenerfassung und -Verarbeitung würde bei der notwendigen Rasterung des Massenzahlbereiches in 1000 Schritte 20 s pro Spektrum erfordern, da die Systemuhr im 50 Hz-Takt arbeitet. Mit dem vorliegenden Programm kann alle 6 s ein Spektrum gemessen werden.

Die weiteren Angaben zu dem (ausführlich dokumentierten) Programm SPMESS sind im folgenden kurz zusammengefaßt:

- Datenerfassung:

Der Massenzahlbereich (Signalbereich = 0-10 V) wird in 1000 Schnitte gerastert; bei jedem Rasterpunkt^{*)} werden mindestens 3 Partialionenstrom-Meßwerte registriert und gemittelt. Die Scandauer des Massenzahlbereiches darf 3 s nicht wesentlich unterschreiten, d.h. daß bei synchroner Arbeitsweise mindestens alle 6 s ein Spektrum gemessen werden kann.

- Datenreduktion:

Im Programm SPMESS werden als Partialionenstrom-Meßwerte die Peakhöhen registriert; die Peakmaxima werden in einem Bereich von $\pm 0,45$ Massenzahlen um die ganzzahligen Werte ermittelt (siehe z.B. ungenaue Calibrierung des Massenzahlbereiches).

- Datenablage:

Die Linienspektren werden einschließlich der zu Beginn erfragten zugehörigen Meßbedingungen und Erläuterungen in jeweils einem Block à 512 Byte auf Floppy Disc gespeichert (unformattiert; direct access). Die Spektren einer TDS-Messung stehen in einer Datei.

- Eingriffsmöglichkeiten zur Meßzeit:

Während der TDS-Messungen bestehen die Eingabemöglichkeiten (ohne RETURN)

S = letztes gemessenes (abgebildetes) Spektrum speichern,

N = neue Meßbedingungen eingeben (neuer Dialog) und

E = Ende der TDS-Messung.

^{*)} Wird ein Rasterpunkt ausgelassen (z.B. zu schneller Massenzahl-Scan), erscheint auf dem Bildschirm eine Fehlermeldung und es wird das nächste Spektrum (nächster Scan) gemessen.

1.2.3 Auswertung der TDS-Daten

Die wichtigsten Möglichkeiten zur Auswertung der auf Floppy Disc abgelegten Massenspektren im Rahmen der Thermischen Desorptions-Spektroskopie sind die folgenden:

- Darstellung gespeicherter Spektren auf dem Bildschirm und/oder auf dem Nadeldrucker (einschließlich zugehöriger Meßbedingungen und Text; Programm SPLOT).
- Extraktion von Partialionenstrom-/Temperatur-Kurven (bzw. Partialdruck-/Temperatur-Kurven) aus den Massenspektren einer TDS-Messung und Darstellung dieser TD-Spektren einschließlich zugehöriger Meßbedingungen und Text auf dem Nadeldrucker; Analyse einfacher Gemische durch spezifische Meßwertkorrekturen (Programm PARTEM; s.u.).
- Extraktion von Partialionenstrom-/Totalionenstrom-Kurven aus den Spektren einer Meßserie und Darstellung der Kurven einschließlich zugehöriger Meßbedingungen und Text auf dem Nadeldrucker (Programm PARTOT); z.B. für die Erstellung eines Spektrenkataloges^{*)}.

In allen drei Fällen kann ein Spektrum (z.B. Restgasspektrum) als Referenz spezifiziert und von den anderen Spektren subtrahiert werden. Neben der graphischen Darstellung der Daten bieten die Programme die Möglichkeit einer tabellarischen Ausgabe. Die Programme PARTEM und PARTOT bieten die Wahl zwischen linearen und logarithmischen Achsen.

Bei dem Programm PARTEM besteht die Möglichkeit spezifischer Korrekturen der Partialionenstrom-Meßwerte für z.B.:

- die successive Erzeugung von unique peaks^{°)} in den Massenspektren ein-

^{*)} Im Zusammenhang mit der im Anhang beschriebenen Gemischanalyse wurde der Spektrenkatalog durch ein gesondertes Programm aus den Eich-Meßserien ermittelt (Regressionsrechnungen).

^{°)} unique peaks sind eindeutig einer Substanz zuzuordnende Partialionenstrom-Meßwerte (s.a. Anhang A).

facher Gemische^{*)};

- die Berechnung von Partialdrücken^{°)} aus den unique peaks mit Hilfe eines Spektrenkataloges^{#)}.

Mit Hilfe dieser Korrekturen, die im Dialog erfragt werden, kann eine Gemischanalyse einfacher Gasgemische durchgeführt werden.

Die Analyse komplexerer Gemische (z.B. Kohlenwasserstoffe bis C_4) im Rahmen der TD-Spektroskopie ist im Anhang A beschrieben. Das Verfahren wurde nicht über den dort beschriebenen Stand hinaus entwickelt, nachdem sich gezeigt hatte, daß die im Rahmen dieser Arbeit auftretenden Gemische relativ einfach sind (keine Kohlenwasserstoffe) und mit dem oben beschriebenen Verfahren (Programm PARTEM) analysiert werden können.

Die auf dem Nadeldrucker erstellten Graphiken (TD-Spektren) wurden wegen ihrer eingeschränkten Qualität graphisch aufgearbeitet. Die verrauschten Kurven der letzten, mit der Rhe-Kathode durchgeführten TDS-Messungen wurden dabei ausgeglichen; wegen des eindeutigen Kurvenverlaufes konnte dieser Ausgleich bei der Übertragung der Graphiken von Hand erfolgen.

1.3 Meßbedingungen / Experimentelles

Vor Beginn der TDS-Messungen wurde die Empfindlichkeit des Massenspektrometers mittels Stickstoff kalibriert. Als erstes Spektrum einer Meßserie wurde grundsätzlich ein Restgas-Spektrum (= Referenz) aufgenommen.

^{*)} vereinfachtes Beispiel; Gemisch aus NH_3 und H_2O : der Meßwert bei Massenzahl 18 ist eindeutig dem Wasser zuzuordnen; das Verhältnis der Partialionenströme bei den Massenzahlen 17 und 18 im Wasserspektrum ergibt den Anteil des Wassers im Meßwert bei der Massenzahl 17. Nach Abzug dieses Anteiles ergibt sich der eindeutig dem Ammoniak zuzuordnende Meßwert.

^{°)} Bei einer konstanten, hohen Pumprate und geringem Druck ist der Partialdruck einer Substanz proportional zur Desorptionsrate [Gel 75]. Da diese Bedingungen hier erfüllt sind, können aus den TD-Spektren die innerhalb einer bestimmten Zeit desorbierten Mengen der Substanzen ermittelt werden.

^{#)} Sammlung von empfindlichkeitskorrigierten Eichgasspektren (s.a. Anhang A).

Die Probenmenge war so gewählt, daß der Druck im Rezipienten im Verlauf der Messungen nicht wesentlich über 10^{-1} mPa anstieg (zur Vermeidung von Verschmutzungseffekten und zur Gewährleistung der Additivität der Partialionenströme; siehe Anhang A); sie betrug 7 ± 1 mg, wenn das Einfüllen der Proben ins Schiffchen an Luft erfolgte. Beim Abfüllen von Teilmengen^{*)} der Proben unter Schutzgas lag die Probenmenge zwischen 5 und $10 \text{ mg}^{\circ)}$, da eine Wägung unter Schutzgas nicht möglich war.

Nach dem Einschleusen der Proben in den Rezipienten wurden sie ca. 16 Stunden bei Raumtemperatur entgast und anschließend linear aufgeheizt (i.d. Regel mit $5^\circ/\text{min}$), wobei in regelmäßigen Abständen automatisch ein Massenspektrum gespeichert wurde (gewöhnlich alle 5° , d.h. ein Spektrum pro Minute).

Die Messungen erfolgten an Pellets^{#)}, um zu vermeiden, daß Zeolithkristallite während des Schleusungsvorganges zwischen die Schubstange und die Teflondichtungen gelangten und diese beschädigten. Vergleichsmessungen mit pulverförmigen Proben ergaben keinen Unterschied in den TD-Spektren.

Der Spektrenkatalog ist im Anhang A beschrieben.

^{*)} Es wurden zum Teil Proben vermessen, die nach dem Abfüllen einer Teilmenge für die TDS erneut behandelt bzw. in der Katalyse eingesetzt wurden [Wil 85].

^{°)} Optische Kontrolle mittels Vergleichsmengen.

^{#)} Die Herstellung der Pellets ist ausführlich von Wildeboer beschrieben worden [Wil 85]. Die im Wirbelbett behandelten und die mit CO beladenen Proben wurden schon vor dieser Behandlung zu Pellets verarbeitet; bei allen anderen Proben erfolgte die Verarbeitung zu Pellets erst vor der Durchführung der TDS-Messungen.

2. Reduktion und Metallphasenbildung in PtX-Zeolithen

2.1 Abhängigkeit der resultierenden Platinphase von den Reduktionsbedingungen

2.1.1 Experimentelles

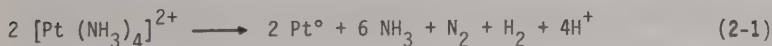
Die Synthese der NaX-Zeolithe und der Ionenaustausch mit $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Ionen wurden mehrfach ausführlich beschrieben [z.B.: Exn 78, Exn 80]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Zeolithe mit folgendem Austauschgrad eingesetzt:

Tabelle 2-1: eingesetzte PtX-Zeolithe

Probenbezeichnung	$\frac{\text{ex}}{\%}$	Summenformel *)
PtX13	13	$\text{Na}_{76,6} [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_{5,7} [(\text{AlO}_2)_{88} (\text{SiO}_2)_{104}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$
PtX25	25	$\text{Na}_{66} [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_{11} [(\text{AlO}_2)_{88} (\text{SiO}_2)_{104}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$
PtX42	42	$\text{Na}_{51} [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_{18,5} [(\text{AlO}_2)_{88} (\text{SiO}_2)_{104}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$
PtX52	52	$\text{Na}_{42,2} [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_{22,9} [(\text{AlO}_2)_{88} (\text{SiO}_2)_{104}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$

*) unausgetauschter NaX: $\text{Na}_{88\pm 2} [(\text{AlO}_2)_{88\pm 2} (\text{SiO}_2)_{104\pm 2}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$

Die Reduktion der $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -ausgetauschten Zeolithe erfolgte durch Wasserstoff unter Bildung von Brönstedzentren [z.B.: DaB 73, Exn 82a, Jac 82, Uyt 78], wobei der Wasserstoff entweder angeboten wurde oder/und durch dissoziative NH_3 -Abspaltung aus den Platin-Komplexionen [Uyt 78, Exn 82a, Exn 83, Exn 84] resultierte (Autoreduktion):



Der Verlauf des Reduktions- und Agglomerationsprozesses - und somit die resultierende Platinphase - hängt stark von dem Reduktionsmedium (z.B.: O_2 , H_2 oder Ar) ab [z.B.: DaB 73, Exn 78, Exn 80, Exn 84, Uyt 78].

Da bei der Reduktion größerer Chargen die Entwässerung der Zeolithe i.d. Regel unvollständig ist, wurde als weiterer Parameter der Einfluß des Entwässerungsgrades auf die resultierende Platinphase untersucht. Dazu wurden Reduktionen sowohl unter Normaldruck als auch im Vakuum durchgeführt.

Bei der Reduktion unter Normaldruck wurden folgende Reaktoren und Probenmengen eingesetzt:

- Festbettreaktor mit $0,8 \text{ cm}^2$ großer Fritte;
die Probenmenge betrug 400 mg bei Gas-Strömungsraten von 3 bis 5 l/h (100 mg/ $0,8 \text{ cm}^2$ entsprechen ca. 1 mm Schütthöhe).
- Festbettreaktor mit 17 cm^2 großer Fritte;
die Probenmenge betrug 2 g (Schütthöhe ca. 1 mm) bei einer Gas-Strömungsrate von 4 l/h.
- Wirbelbettreaktor mit 2 cm^3 Probenraum;
die Probenmenge variierte zwischen 20 und 200 mg bei Gas-Strömungsraten von 6 l/h.

Die Reduktion im Vakuum erfolgte im Probenschiffchen der TDS-Apparatur ($7 \pm 1 \text{ mg}/0,8 \text{ cm}^2$) nach 16-stündiger Entgasung im Hochvakuum bei Raumtemperatur (s. Abschnitt 1). Außerdem wurde eine Charge des PtX42 in einem evakuierbaren Glasreaktor (Restgasdruck 10^{-2} mPa ; ca. $0,5 \text{ mm}$ Schüttung bzw. $200 \text{ mg}/4 \text{ cm}^2$) autoreduziert. Während im TDS-Rezipienten der Druck im Verlauf der Autoreduktion nicht wesentlich über 10^{-1} mPa anstieg, erreichte der Druck im Glasreaktor bis zu 10^{-5} mPa .

Die Aufheizrate betrug $5^\circ/\text{min}$; im Wirbelbett wurden zusätzlich Reduktionen mit $0,2^\circ/\text{min}$ und $10^\circ/\text{min}$ durchgeführt. Die genauen Reduktionsbedingungen sind im Text angegeben; einen Überblick über das Versuchsprogramm zur Reduktion und Agglomeration des Platins gibt die Tabelle 2-2.

Die Verfolgung des Reduktionsprozesses ^{*)} geschah während der Vakuum-Autoreduktion im TDS-Rezipienten durch regelmäßige Erfassung der desorbierenden Gase mittels des Massenspektrometers. Bei der Reduktion im externen Glasreaktor (0,8 cm²) wurde der Gasstrom kurz hinter dem Reaktor am regelbaren Gaseinlaß des Rezipienten (s. Abbildung 2-1) vorbeigeleitet und gesplittet. Tests zur zeitlichen Auflösung der Konzentrationsänderungen ^{°)} ergaben für N₂ und NH₃ Werte im Sekundenbereich.

Zur Unterscheidung des aus dem Zerfall der Platinkomplexe resultierenden Ammoniaks von demjenigen, der durch die Zersetzung eventuell vorliegender NH₄⁺-Kationen desorbiert wird, wurde als Referenz ein NH₄X-Zeolith mittels TDS vermessen.

Die Untersuchung der Metallphasen nach der Reduktion erfolgte mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) sowohl anhand von Schnittpräparaten [Exn 78, Exn 80] als auch anhand von Suspensionspräparaten [Nag 79]. Die TEM-Aufnahmen wurden in der Mehrzahl mit einem Gerät EM 10 der Firma Zeiss durchgeführt; bei der Auswertung dieser Aufnahmen war die Erfassung der nur 1 nm und noch kleineren Platinteilchen nicht immer fehlerfrei möglich ^{#)}. Einige Aufnahmen wurden mit den Geräten EM 310 und EM 420 der Firma Philips gemacht. Die Teilchengrößenverteilungen wurden je nach Homogenität der Proben anhand von einigen Hundert bis zu einigen Tausend Platinteilchen von bis zu 5 TEM-Präparaten ermittelt ⁺⁾ ; soweit TEM-Aufnahmen abgebildet sind, handelt es sich um repräsentative Ausschnitte.

^{*)} Die Desorptionsspektren wurden aus Darstellungsgründen z.T. unterschiedlich nachverstärkt, so daß quantitative Vergleiche zwischen verschiedenen Abbildungen nur dann erlaubt sind, wenn dies im Text angegeben ist.

^{°)} Auf dem Weg vom Probenraum zum Gaseinlaß kann durch Adsorption an den Leitungswänden und durch Diffusion ein Ausgleich der Konzentrationsgradienten stattfinden. So führte die Adsorption von Wasser an den Leitungswänden z.B. zu einem starken Tailing des Wasserdesorptionsspeaks.

^{#)} Bei einigen Suspensionspräparaten war eine quantitative Erfassung dieser kleinen Teilchen gar nicht möglich; dies ist in den entsprechenden Verteilungsdiagrammen jeweils angegeben.

⁺⁾ Der ausgewertete Bereich der Proben wurde um so größer gewählt, je inhomogener die Proben waren.

Tabelle 2-2: Reduktionsbedingungen der PtX-Zeolithe

Reduktionsbedingungen			PtX13	PtX25	PtX42	PtX52
Festbett 5°/min; Normaldruck	400mg/0,8cm ²	Ar	*) 620°C;15min	*)# 620°C;15min	*)# 620°C;15min	*)# 620°C;15min
	5 l/h:	O ₂	—	*)# 620°C;15min	*)# 620°C;15min	*) 620°C;15min
	2g/17cm ²	He	—	—	#) 410°C; 8h	—
	4 l/h:	H ₂	—	—	#) 410°C; 8h	—
		O ₂ (5h)+H ₂ (3h)	—	—	#) 410°C; 8h	—
	1g/17cm ²	O ₂	—	—	#) 300°C; 6,5h	—
Wirbelbett 2 cm; Normaldruck	6 l/h	0,2°/min	#) 200mg 310°C;10h	—	#) 180mg 310°C;15h	—
	Ar	5°/min	#) 20mg 310°C;17h	—	#) 20mg 310°C;17h	—
		10°/min	#) 100mg 310°C;16h	—	#) 200mg 310°C;18h	—
	6 l/h	0,2°/min	#) 20mg 310°C;16h	—	#) 20mg 310°C;16h	—
	O ₂	10°/min	#) 20mg 310°C;18h	—	#) 20mg 310°C;16h	—
Vakuum 5°/min	7mg/0,8cm ² (TDS-Rez.)		*)# 620°C;15min	*)# 620°C;15min	*)# 620°C;15min	*)# 620°C;15min
	200mg/4cm ² (ext. Reaktor)		—	—	*)# 510°C;20min	—
Festbett; 200mg/4cm ²			—	—	#) 410°C;20min	—
1.) Vak;150°C;30min		5 l/h H ₂	—	—	#) 410°C;20min	—
2.) mit 5°/min auf- geheizt:		5 l/h Ar	—	—	#) 410°C;20min	—

*) TD-Spektroskopie während der Reduktion

#) elektronenmikroskopische Ermittlung der Pt-Phase

Die in den zur Kontrolle der Zeolith-Kristallinität angefertigten Debye Scherrer-Aufnahmen (s. Abschnitt 3.3) auftretenden Platinreflexe geben keine zusätzlichen Informationen über die Platin-Metallphasen; sie korrelieren mit den TEM-Ergebnissen.

2.1.2 Ergebnisse

2.1.2.1 Reduktion gering entwässerter Proben im Festbett

Die Autoreduktion des Platins bei linearem Aufheizen der Proben unter Normaldruck und ungünstigen Entwässerungsbedingungen erfolgt im Wesentlichen in einem Schritt. Wie am Beispiel der Autoreduktion unter Argon in Abbildung 2-1 ersichtlich ist, verschieben sich die Maxima der korrespondierenden N_2 - und NH_3 -Desorption mit steigendem Austauschgrad der Proben zu geringeren Temperaturen (z.B. 370°C beim PtX13 und 315°C beim PtX52). Das Verhältnis der gemessenen NH_3 - und N_2 -Mengen liegt deutlich über 6:1, wobei zu berücksichtigen ist, daß am Gaseinlaß eine Entmischung aufgrund unterschiedlicher Molekülmassen stattfinden kann.

Als resultierende Platinphase der in Abbildung 2-1 gezeigten Reduktionsprozesse erhält man unabhängig vom Platingehalt der Proben vorwiegend 4 nm große Teilchen^{*)} in gleichförmiger Verteilung. Die Dichte der Teilchen ist um so höher, je größer der Austauschgrad der Proben ist. Die Proportionalität der Teilchendichte zur Tiefe des durchstrahlten Zeolithträgers - die bei einer Lokalisierung der Teilchen im Inneren der Proben auftritt - wurde in den TEM-Abbildungen aller untersuchten Proben beobachtet; die Platinteilchen befinden sich also im Zeolithinneren.^{°)} In der Abbildung 2-2 sind exemplarisch die Platinphasen des PtX25 und des PtX42 gezeigt.

*) Die Übereinstimmung der aus den TEM-Aufnahmen ermittelten mittleren Teilchengrößen mit denjenigen, die aus der Linienverbreiterung in den Debye Scherrer-Diagrammen abgeschätzt wurden [Exn 78] zeigt, daß es sich auch bei den großen Teilchen um einzelne Teilchen handelt, und nicht etwa um traubenähnliche Anhäufungen kleinerer Teilchen. Vergleiche von Hell- und Dunkelfeldaufnahmen (TEM) bestätigen dies ebenfalls [Kle 85].

°) Das Auftreten der Korrelation von Teilchendichte und Tiefe des durchstrahlten Trägers wird im folgenden gleichgesetzt mit einer Lokalisierung der Teilchen im Inneren der Proben. Dies ist insbesondere durch ergänzende Messungen von Schulz-Ekloff et al. [SchE 82] gerechtfertigt.

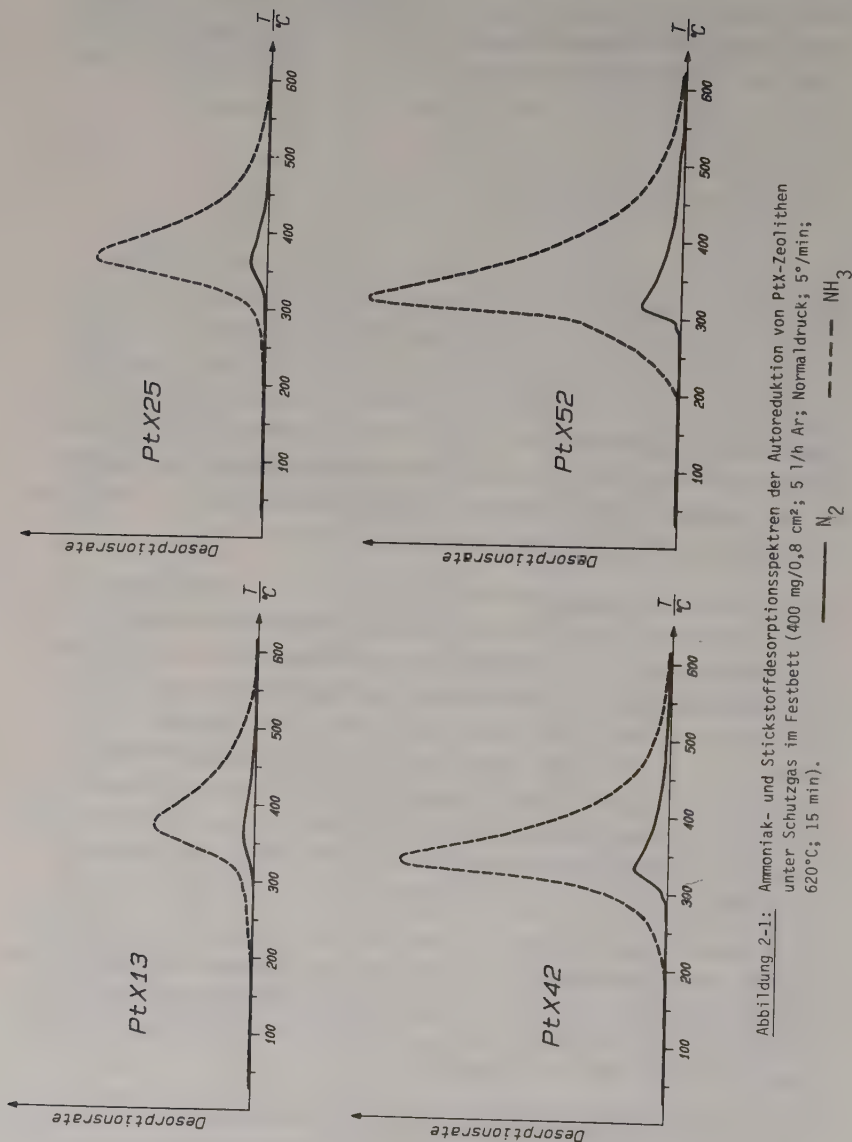
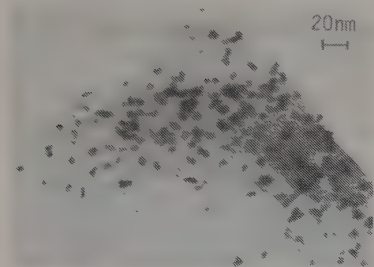
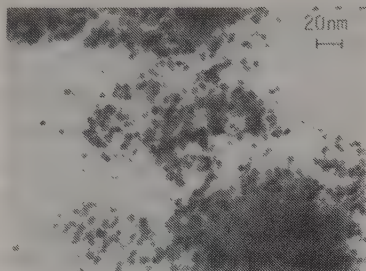
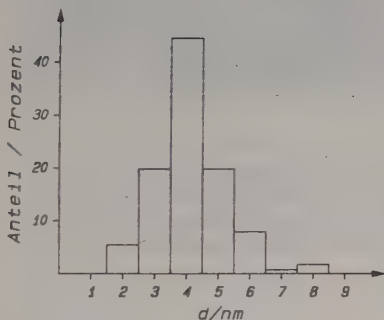


Abbildung 2-1: Ammoniak- und Stickstoffdesorptionsspektren der Autoreduktion von PtX-Zeolithen unter Schutzgas im Festbett (400 mg/0,8 cm²; 5 l/h Ar; Normaldruck; 5°/min; 620°C; 15 min).

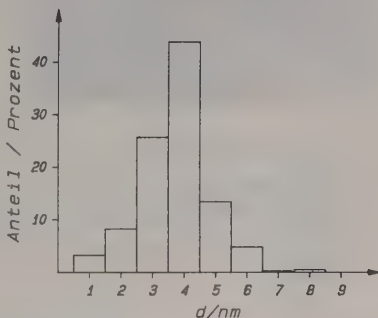
Abbildung 2-2 Platinphasen im Zeolithinneren nach Autoreduktion im Festbett unter Argon bis 620°C (vergleiche Abbildung 2-1).



a) PtX25



b) PtX42

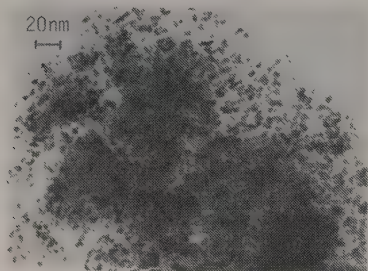


Bei einer Reduktion des Platins unter Wasserstoff wurden gleichförmig im Zeolithen verteilte Platinteilchen nur dann gebildet, wenn die Proben vor Beginn der Reduktion (unter H_2 ab 90°C [DaB 73]) gründlich entwässert wurden: die in der Abbildung 2-3a gezeigte Platinphase im Inneren*) eines PtX42 wurde dadurch erzielt, daß die Probe zunächst 30 min bei 10^3 mPa und 150°C entwässert und erst anschließend unter Wasserstoff mit 5°/min auf 410°C aufgeheizt wurde. Ohne diese vorherige Entwässerung bilden sich

*) Teilchendichte ~ Tiefe des durchstrahlten Zeolithen (TEM).

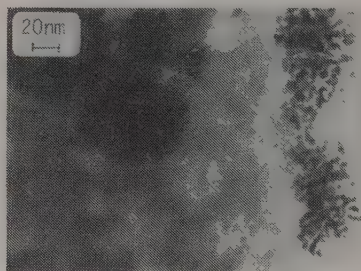
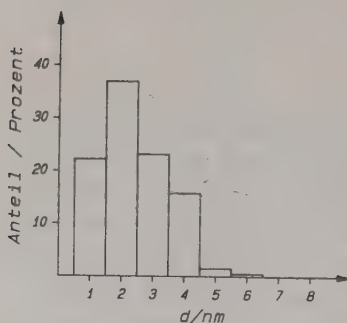
die schon früher beschriebenen inselförmigen Anhäufungen etwa 4 nm großer Platinteilchen auf der äußeren Zeolithoberfläche [Exn 78, Exn 80]; die in der Abbildung 2-3b gezeigte Platinphase wurde durch Aufheizen eines PtX42 ab Raumtemperatur unter Wasserstoff bis 410°C erreicht.

Abbildung 2-3 Platinphasen eines PtX42-Zeolithen nach linearem Aufheizen unter Wasserstoff.



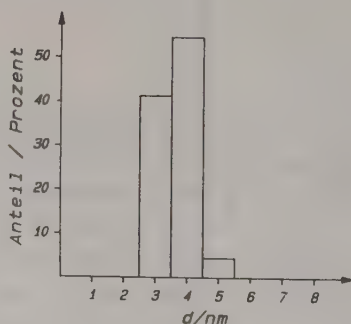
a) mit Entwässerung

(nach Vakuum; 150°C; 30 min;
5 l/h H₂; Normaldruck; 5°/min;
410°C; 20 min):
Platinteilchen im Inneren der
Zeolithe



b) ohne Entwässerung^{*)}

(2 g/17 cm²; 4 l/h H₂; Normal-
druck; 5°/min; 410°C; 8 h):
Platinteilchen auf der äußeren
Zeolithoberfläche

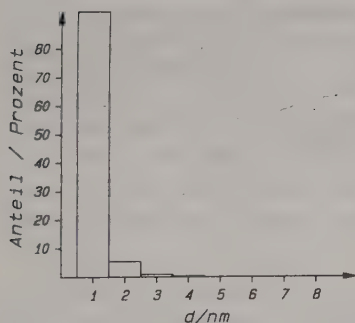


^{*)} Die inselartigen Anhäufungen der Platinteilchen erlauben nur eine grobe Auswertung der Teilchengrößen; Teilchen unter 3 nm im Durchmesser konnten nicht eindeutig identifiziert werden.

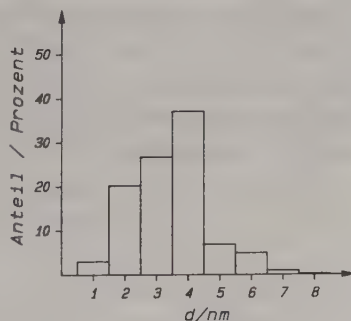
Die Autoreduktion des Platins unter Sauerstoff führt i.d. Regel zu gleichförmig im Zeolithen verteilten Platinteilchen von nur etwa 1 nm Durchmesser [Exn 78, Exn 80]. Bei zu großer Schütthöhe im Festbett ergibt jedoch die Autoreduktion hoch ausgetauschter PtX-Zeolithe auch unter Sauerstoff vorwiegend 4 nm große Teilchen. Wie aus der Abbildung 2-4 ersichtlich ist, führte z.B. die Autoreduktion unter O_2 im 4 mm tiefen Festbett (400 mg / 0,8 cm²) beim PtX25 zu vorwiegend 1 nm kleinen Teilchen im Zeolithen, beim PtX42 dagegen zu vorwiegend 4 nm großen Teilchen. Beim Einsatz kleinerer Probenmengen unter sonst gleichen Reduktionsbedingungen wurden auch beim PtX42 die vorwiegend ca. 1 nm kleinen Teilchen gebildet; während z.B. die Autoreduktion einer Charge von 2g/17cm² (4 l/h O_2) zu vorwiegend 4 nm großen Platinteilchen führte, ergab die Autoreduktion einer Charge von 1g/17cm² (10 l/h O_2) vorwiegend 1 nm kleinen Teilchen (s.a. [Exn 80]).

Abbildung 2-4: Größenverteilung der Platinteilchen im Inneren von PtX-Zeolithen nach Autoreduktion im 4 mm tiefen Festbett (400 mg/0,8 cm²; 5 l/h O_2 ; Normaldruck; 5°/min; 620°C; 15 min).

a) PtX25



b) PtX42



Einen Überblick über den Zusammenhang der Reduktionsbedingungen und der resultierenden Platinphasen im Festbettreaktor gibt die Tabelle 2-3.

Tabelle 2-3: Resultierende Platinphasen von PtX-Zeolithen nach Autoreduktion im Festbett in Abhängigkeit von den Reduktionsbedingungen.

<u>Vorbehandlung</u>	<u>Reduktion (Normaldruck)</u>		<u>Pt-Phase</u>
	Gas	Temperaturprogramm	Verteilungsmaximum
—	Ar, He	aufheizen mit 5°/min auf $T \gg 200^{\circ}\text{C}$	4 nm; innen; gleichförmig verteilt
—	He	mit 5°/min bis $T = 150^{\circ}\text{C}$; 20h *)	4 nm; außen; *)°) inselartige Anhäufungen
—	H ₂	aufheizen mit 5°/min auf $T \gg 100^{\circ}\text{C}$	4 nm; außen; °) inselartige Anhäufungen
150°C; Vak; 30min	H ₂ , Ar	ab 150°C im Gasstrom mit 5°/min aufheizen	2 nm; innen; °) gleichförmig verteilt
—	O ₂	aufheizen mit 5°/min auf $T \gg 200^{\circ}\text{C}$	1 nm; innen; #) gleichförmig verteilt

*) |Exn 78|;

#) bei nicht zu großer Probenmenge;

°) nur PtX42 untersucht

2.1.2.2 Reduktion stark entwässerter Proben im Vakuum

Im Vakuum sind der Verlauf der Autoreduktion und die korrespondierenden TD-Spektren - im Gegensatz zur Reduktion im Festbett - stark vom Platingehalt der Proben abhängig, wie aus der Abbildung 2-5 ersichtlich ist^{*)}:

- Ammoniak-Desorption

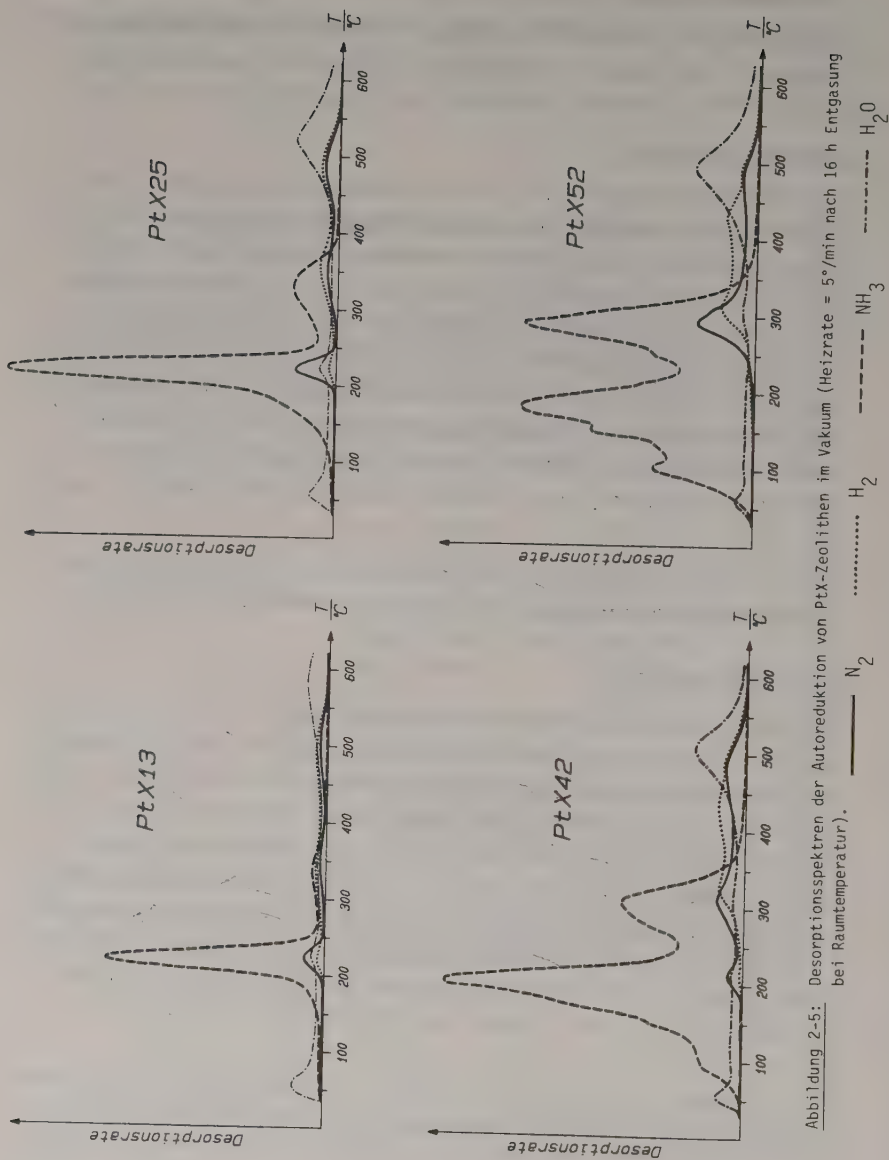
NH_3 desorbiert im Wesentlichen in zwei Stufen; die erste Stufe liegt beim PtX13 bei etwa 225°C und ist mit steigendem Austauschgrad der Proben zu geringeren Temperaturen hin verschoben (ca. 190°C beim PtX52). Die zweite Stufe verschiebt sich ebenfalls mit steigendem Platingehalt der Proben zu geringeren Temperaturen, und zwar von ca. 345°C beim PtX13 zu ca. 295°C beim PtX52. Die austauschgradabhängige Temperaturverschiebung der NH_3 -Desorptionsstufen ist verbunden mit einer Änderung der in den einzelnen Stufen desorbierten Ammoniakanteile: beim PtX13 werden in der zweiten Stufe nur etwa 12 % des gesamten NH_3 desorbiert, beim PtX52 desorbiert dagegen fast die Hälfte des Ammoniaks in der zweiten Stufe.

Mit steigendem Austauschgrad der Proben hebt sich bei ca. 100°C eine weitere NH_3 -Desorptionsstufe aus dem Peak zwischen 190 und 225°C ab:

- Stickstoff-Desorption

Bei der N_2 -Desorption treten 3 verschiedene Stufen auf; die erste liegt bei etwa 225°C, die zweite tritt relativ synchron mit der letzten NH_3 -Desorptionsstufe austauschgradabhängig zwischen 295 und 345°C auf, und die dritte liegt bei etwa 480°C (PtX42, PtC52) bzw. bei ca. 500°C (PtX13, PtX25). Während der Anteil des in der letzten Stufe desorbierten Stickstoffs relativ konstant ist, ändert sich das Verhältnis der in den beiden ersten Stufen desorbierten Mengen stark mit dem Austauschgrad der Proben: beim PtX13 desorbiert wesentlich mehr Stickstoff in der ersten Stufe bei 225°C als in der mittleren Stufe, der PtX52 desorbiert dagegen nahezu keinen Stickstoff mehr bei 225°C.

^{*)} Während die in der Abbildung 2-5 dargestellten Spektren zwecks Vergleichbarkeit nicht nachverstärkt sind, wurden zu ihrer Auswertung z.T. erhebliche Nachverstärkungen durchgeführt.



- Wasserstoff-Desorption

Die H_2 -Desorption erfolgt im Wesentlichen synchron mit der Stickstoff-Desorption; nur bei den beiden hochausgetauschten Proben PtX42 und PtX52 tritt eine zusätzliche H_2 -Desorptionsstufe oberhalb von $400^\circ C$ auf.

Das Verhältnis der insgesamt desorbierten Mengen von Stickstoff und Wasserstoff ist in Übereinstimmung mit der Brutto-Reduktionsgleichung (2-1) etwa 1:1 bei allen 4 Proben. Allerdings wird in der ersten Stufe wesentlich weniger H_2 als N_2 desorbiert. In der letzten Stufe desorbieren N_2 und H_2 etwa im Verhältnis 1:1.

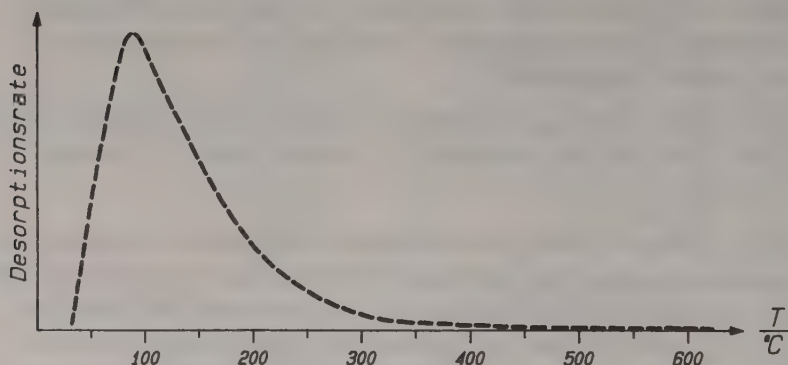
Das Verhältnis des insgesamt desorbierten Ammoniaks zum insgesamt desorbierten Stickstoff bzw. Wasserstoff ist im Unterschied zur Gleichung (2-1) größer als 6:1.

Wasser desorbiert während der Autoreduktion im Vakuum nur in äußerst geringen Mengen. Wie aus der Abbildung 2-5 ersichtlich ist, desorbiert nach dem physisorbierten Wasser bei ca. $60^\circ C$ [Exn 78] während des Reduktionsprozesses nur wenig Wasser mit einer relativ konstanten Desorptionsrate. Nur in Verbindung mit der N_2 -Desorption bei $225^\circ C$ und andeutungsweise auch in Verbindung mit der N_2 -Desorption in der mittleren Stufe tritt ein schwacher Peak in den Wasser-Desorptionskurven auf. Die Abschätzung des Restwassergehaltes der Proben zu Beginn der Platinkomplexzersetzung und -Reduktion aus den TD-Spektren ergibt einen Wert von maximal 4,75 H_2O -Molekülen pro Einheitszelle.*^{*)} Nicht berücksichtigt wurde bei dieser Abschätzung das Wasser, welches oberhalb von $450^\circ C$ aus der Zersetzung der bei der Reduktion gebildeten Brönstedzentren [Exn 82a] stammt (s.a. Abschnitt 3).

^{)} Das entspricht maximal 0,6 H_2O -Molekülen pro Superkäfing bzw. etwa 0,6 Gew % H_2O . Bei einer Wasserkapazität der Proben von über 20 Gew % bedeutet dies einen Entwässerungsgrad von mindestens etwa 98 % zur Reduktionszeit. Diese Abschätzung beruht auf einem Vergleich der desorbierten NH_3 - und H_2O -Mengen unter der Annahme, daß entsprechend der Gleichung (2-1) pro Platinion im Mittel drei NH_3 -Moleküle desorbieren.

Die Ammoniakdesorption der NH_4X -Referenzprobe im Vakuum ist in der Abbildung 2-6 gezeigt. Das Desorptionsmaximum liegt wie die bei den hochausgetauschten PtX-Zeolithen auftretende Schulter in der NH_3 -Desorption bei etwa 90°C .

Abbildung 2-6: Ammoniakdesorption eines NH_4^+ -ausgetauschten X-Zeolithen bei kontinuierlichem Aufheizen ($5^\circ/\text{min}$) nach 16 Stunden Entgasung im Hochvakuum.



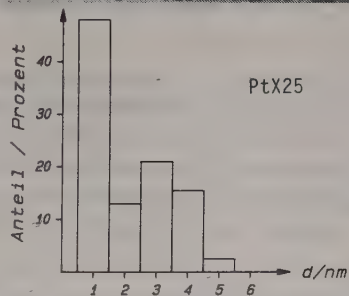
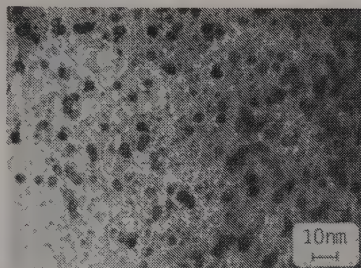
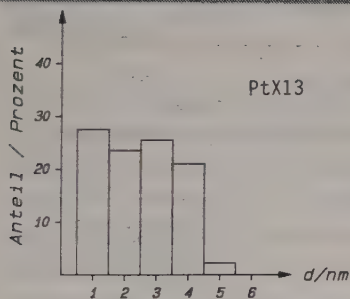
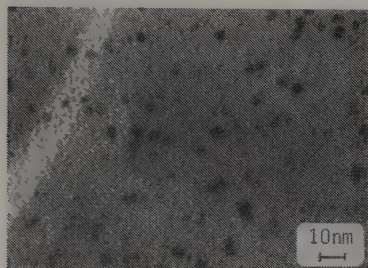
Die aus der Autoreduktion im Vakuum resultierende Platinphase hängt ebenso wie der Verlauf des Reduktionsprozesses vom Platingehalt der Proben ab (Abbildung 2-7):

- die beiden hochausgetauschten Proben PtX42 und PtX52 besitzen vorwiegend 1-2 nm kleine Platinteilchen im Inneren;
- beim PtX13 und PtX25 liegt das Verteilungsmaximum der gleichförmig im Inneren verteilten Platinteilchen bei etwa 3 nm, wobei ein erhöhter Anteil kleinerer Teilchen vorhanden ist. Beim PtX25 ist deutlich ein zweites Verteilungsmaximum bei 1 nm erkennbar.

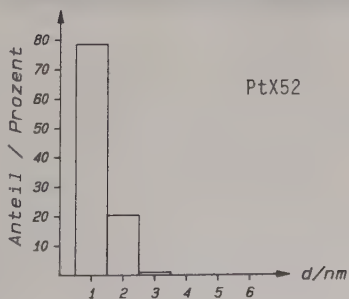
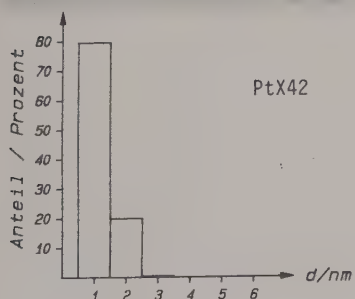
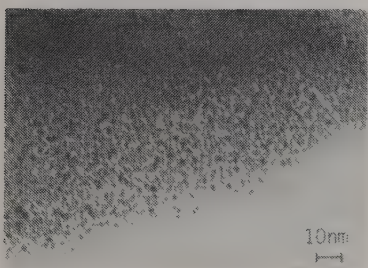
Der im evakuierbaren Glasreaktor autoreduzierte PtX42 besitzt die gleiche Platinphase wie der im Hochvakuum autoreduzierte PtX42 und zeigt das

Abbildung 2-7: Aus der Autoreduktion von PtX-Zeolithen im Vakuum (5°/min; 620°C; 15 min) resultierende Platinphasen.

a) geringer bzw. mittlerer Austauschgrad der Proben:



b) hoher Austauschgrad der Proben:



gleiche Desorptionsverhalten während der thermischen Behandlung.

Die Abhängigkeit des Reduktionsprozesses einerseits, und der resultierenden Platinphase andererseits vom Platingehalt der Proben ist in der Tabelle 2-4 noch einmal dargestellt.

Tabelle 2-4: Zusammenhang von Platingehalt und resultierender Platinphase bei der Autoreduktion von PtX-Zeolithen im Vakuum:

Pt-Gehalt	Pt-Komplexersetzung und Reduktion durch NH_3 -Dissoziation	resultierende Pt-Phase
geringer Austauschgrad	dissoziative NH_3 -Abspaltung und Pt-Reduktion im Wesentlichen in einem Schritt bei 225°C	vorwiegend ca. 3 nm große Pt-Teilchen gleichförmig im Inneren verteilt
hoher Austauschgrad	NH_3 -Abspaltung im Wesentlichen in zwei Schritten: 1.) bei ca. 190°C ohne Dissoziation 2.) bei ca. 290°C unter NH_3 -Dissoziation und Reduktion des Platins	ca. 1-2 nm kleine Pt-Teilchen gleichförmig im Inneren verteilt

2.1.2.3 Reduktion bei mittlerer Entwässerung der Proben im Wirbelbett

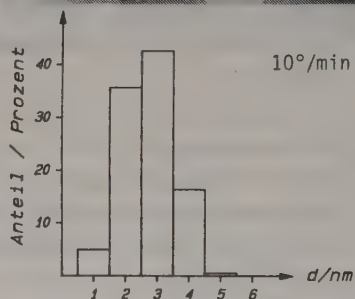
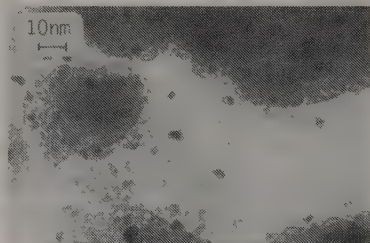
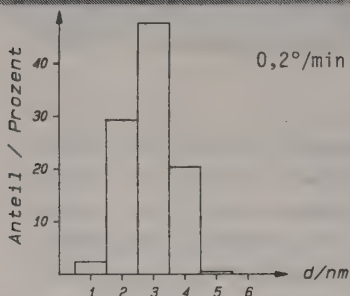
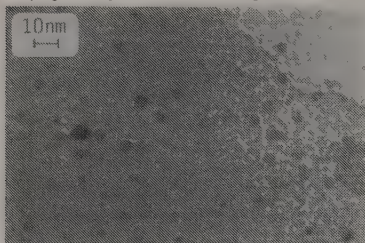
Die Autoreduktion von PtX-Zeolithen unter Normaldruck im Wirbelbett ergab ähnlich wie die Autoreduktion im Vakuum in allen Fällen gleichförmig im Zeolithinneren verteilte Platinteilchen. Nach der Autoreduktion unter Argon liegt beim gering ausgetauschten PtX13 unabhängig von der Heizrate das Größenverteilungsmaximum der Teilchen bei etwa 3 nm (vergl. Vakuum-Autoreduktion); dagegen verschiebt sich dieses beim höher ausgetauschten PtX42 von ca. 4 nm (vergl. Festbett-Autoreduktion) bei hohen Aufheizraten zu etwa 2 nm (vergl. Vakuum-Autoreduktion) bei sehr kleinen Heizraten (Abbildung 2-8).

Die Autoreduktion der PtX-Zeolithe unter Sauerstoff führte im Wirbelbett in allen Fällen zu vorwiegend etwa 1 nm kleinen Platinteilchen gleichförmig im Zeolithinneren verteilt. In der Abbildung 2-9 ist am Beispiel eines unter O_2 im Wirbelbett autoreduzierten PtX42 ($0,2^\circ/\text{min}$; 310°C ; 15 h) noch einmal die nach einer Autoreduktion unter Sauerstoff typische Größenverteilung der Platinteilchen gezeigt. Aus der mit einem 0,5 nm-Auswertungsrastrer ermittelten Verteilung ist ersichtlich, daß das Verteilungsmaximum bei etwas über 1 nm liegt (vergl. Größe der Superkäfge ca. 1,2 nm).

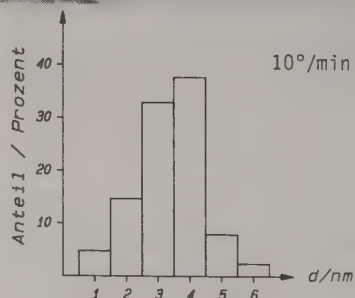
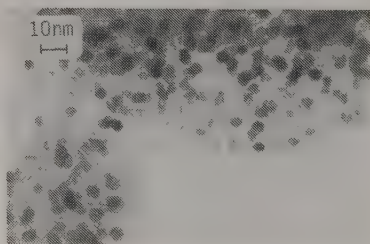
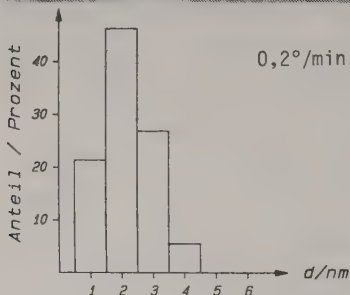
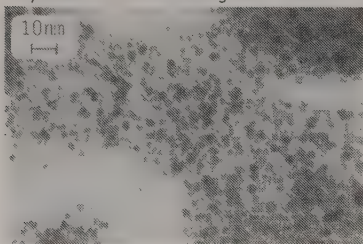
Eine Übersicht über die in Abhängigkeit von den Reduktionsbedingungen im Wirbelbett in den Proben erzeugten Platinphasen gibt die Tabelle 2-5.

Abbildung 2-8: Platinphasen im Wirbelbett unter Argon autoreduzierter PtX-Zeolithe (310°C; 10-18 h) in Abhängigkeit von der Aufheizrate.

a) geringer Austauschgrad: PtX13



b) hoher Austauschgrad: PtX42



*) Die 1 nm kleinen Teilchen wurden nur soweit in die Auswertung einbezogen, wie sie eindeutig erkennbar waren; es scheinen weitere Teilchen dieser Größe vorzuliegen, zu deren Identifizierung jedoch die Auflösung der TEM-Aufnahmen nicht ausreicht.

Abbildung 2-9: Typische Größenverteilung der Platinteilchen im Zeolithinneren nach einer Autoreduktion unter Sauerstoff am Beispiel eines PtX42 (0,2°/min; 310°C; 16 h; Wirbelbett).

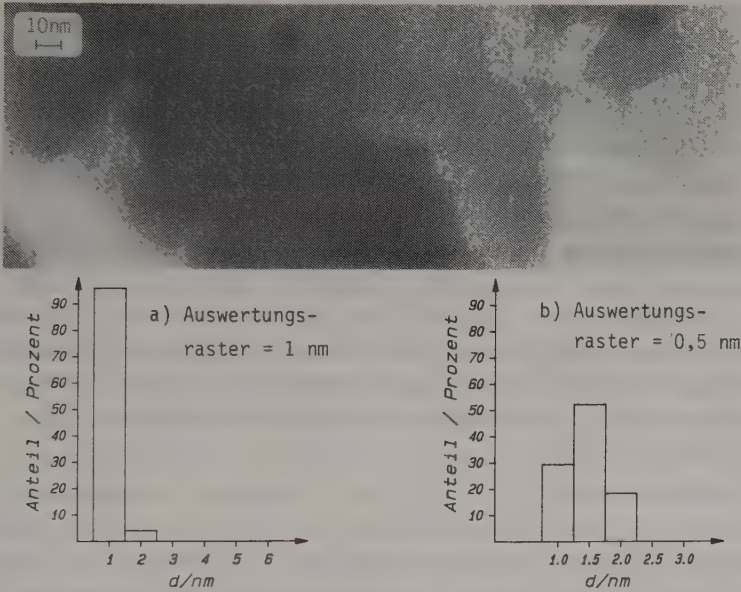


Tabelle 2-5: Größe der Platinteilchen im Inneren von PtX-Zeolithen in Abhängigkeit von den Reduktionsbedingungen im Wirbelbett unter Normaldruck:

Gas (6 l/h)	Austauschgrad der Probe	Lage des Verteilungsmaximums bei verschiedenen Heizraten:		
		0,2°/min	5°/min	10°/min
Ar	13 %	3 nm	3 nm	3 nm
	42 %	2 nm	2-3 nm	4 nm
O ₂	13 %	1 nm	--	1 nm
	42 %	1 nm	--	1 nm

2.1.3 Interpretation

2.1.3.1 Reduktion gering entwässerter Proben

Der Beginn der NH_3 -Desorption bei ca. 150°C (vergl. Abbildung 2-1) bestätigt, daß die Zersetzung der Platinkomplexe bei etwa dieser Temperatur beginnt [Exn 78, Uyt 78]. Die Reduktion des Platins infolge dissoziativer NH_3 -Abspaltung erfolgt bei kontinuierlichem Aufheizen mit $5^\circ/\text{min}$ unter Normaldruck allerdings im Wesentlichen erst oberhalb 300°C , wie aus der Stickstoffdesorption ersichtlich ist. Die Verschiebung der Desorptionsmaxima zu geringeren Temperaturen bei erhöhtem Platingehalt der Proben ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß bei einer hohen Dichte des Platins in den Superkäfigen der Zerfall der ersten Komplexe den beschleunigten Zerfall der restlichen Komplexe bewirkt; dies könnte z.B. durch eine Aktivierung des Wasserstoffes an dem zuerst reduzierten Platin [Wil 85] bewirkt werden.

Das Verhältnis von $\text{NH}_3 : \text{N}_2 \approx 10:1$ in den TD-Spektren der Abbildung 2-1 deutet auf eine Entmischung im Gaseinlaß hin, da entsprechend der Bruttoreduktionsgleichung (2-1) ein Verhältnis von $6:1$ zu erwarten ist. Eine undvollständige Reduktion des Platins scheidet als Grund für das hohe $\text{NH}_3:\text{N}_2$ -Verhältnis aus, da frühere Ergebnisse [Brie 82, Exn 78] eine vollständige Reduktion unter diesen Reduktionsbedingungen ergeben haben.*)

Die Ergebnisse bezüglich der resultierenden Platinphasen (vergl. Tabelle 2-3) bestätigen, daß ein Herauswandern des Platins aus den Zeolithkristallen und die Bildung inhomogen verteilter Platinteilchen auf der äußeren Oberfläche nur dann erfolgt, wenn zur Reduktions- bzw. Agglomerationszeit eine erhebliche Wasserdesorption aus dem Zeolithen stattfindet [Exn 78, Exn 80]; ist dies nicht der Fall, so bilden sich die Teilchen gleichförmig im Inneren der Zeolithe verteilt:

*) - Eine Nachbehandlung mit Wasserstoff bei 300°C von mindestens bei 300°C autoreduzierten Proben führte nur bei den unter O_2 behandelten Proben zu einer merklichen Nachreduktion [Exn 78].
- Die aus den TEM-Aufnahmen und aus O_2 -Chemisorptionsmessungen bestimmten Platinoberflächen stimmen überein [Brie 82].

- Der größte Teil des Wassers (ca. 90 %) desorbiert bei kontinuierlichem Aufheizen unter Normaldruck zwischen 100 und 200°C aus dem Zeolithen [z.B. Jae 80].^{*)} Sowohl während der Autoreduktion über 20 Stunden bei 150°C unter Helium [Exn 78] als auch bei kontinuierlichem Aufheizen ab Raumtemperatur unter Wasserstoff (Abbildung 2-3b) findet also die Wasserdesorption parallel zur Reduktion und Agglomeration des Platins statt.^{°)} Als Folge bilden sich die inselförmigen Anhäufungen von Platinteilchen auf der äußeren Zeolithoberfläche.
- Findet die Desorption des Wassers aus dem Zeolithen vor der Reduktion des Platins durch Wasserstoff statt (wie im Falle der Entwässerung bei 150°C im Vakuum vor der H₂-Zugabe), so bilden sich auch unter Wasserstoff die Platinteilchen gleichförmig im Inneren der Proben verteilt (Abbildung 2-3a). Da die Autoreduktion bei kontinuierlichem Aufheizen unter Normaldruck im Wesentlichen erst oberhalb 200°C stattfindet (s.o.), also nach der Desorption des meisten Wassers, ergibt sie in allen Fällen gleichförmig im Zeolithen verteilte Platinteilchen (z.B. Abbildung 2-2 und 2-4).

Obwohl beim Wachsen der Teilchen über die Größe der Superkäfige hinaus das umgebende Zeolithgerüst abgebaut werden muß, bilden sich bei der Autoreduktion unter Schutzgas im Festbett vorwiegend etwa 4 nm große Platinteilchen (z.B. Abbildung 2-2) im Inneren der Proben. Dabei ist eine Hemmung des Teilchenwachstums durch die zum Gitterabbau nötige Aktivierungsenergie und/oder durch einen verzögerten Abtransport der aus dem Zeolithgitter herausgelösten Moleküle [Exn 84] möglich. Der Vergleich der im Festbett erzielten Platinphasen (Tabelle 2-3) deutet jedoch darauf hin, daß ohne eine besondere Entwässerung der Proben im Festbett der Gitterabbau so zügig erfolgt^{#)}, daß er keine Behinderung des Teilchenwachstums bewirkt:

*) Ein Entwässerungsgrad der Zeolithe von 90 % entspricht einem Restwassergehalt von etwa 20 H₂O-Molekülen pro Einheitszelle oder etwa 2 Gew % Wasser.

°) Beginn der Platinreduktion unter H₂ ab ca. 90°C [DaB 73].

#) Während der Autoreduktion im Festbett ist ausreichend Wasser vorhanden, um eine Dealuminiierung des Zeolithen infolge der Zersetzung der Brönstedzentren nach der Reduktion des Platins zu bewirken (siehe Abschnitt 3).

- Die auf der äußeren Zeolithoberfläche gebildeten Platinteilchen sind ebenso wie die (ohne vorherige Entwässerung im Vakuum und unter Schutzgas gebildeten) Teilchen im Inneren der Proben vorwiegend ca. 4 nm groß.
- Die nach der Vakuum-Entwässerung des PtX42 durch H_2 -Reduktion im Inneren der Probe gebildeten Platinteilchen sind vorwiegend nur etwa 2 nm im Durchmesser.

Die Bildung der kleineren Platinteilchen in dem besser entwässerten PtX42 (Abbildung 2-3a) wurde also möglicherweise durch ein gehemmtes Teilchenwachstum infolge eines durch Wassermangel erschwerten Gitterabbaues verursacht. Eine andere Möglichkeit ist die, daß auf Grund des Entwässerungsgrades des PtX42 die Zersetzung der Platinkomplexe weitgehend wie im Vakuum in zwei Stufen erfolgt (vergl. Abbildung 2-5) mit daraus resultierenden kleineren Platinteilchen (Abbildung 2-6).

Bei der Autoreduktion des Platins unter Sauerstoff führt die Beteiligung von Platinionen an der Teilchenbildung zu einer Phase sehr vieler nur etwa 1 nm kleiner Platinteilchen gleichförmig im Inneren der Proben verteilt [Exn 78, Exn 80, Jae 84]: durch die bevorzugte Reaktion des Wasserstoffes mit dem Sauerstoff [Exn 82a] verbleiben nach der Komplexzersetzung Platinionen,^{*)} deren erhöhter Haftkoeffizient für Pt^0 -Atome eine erhöhte Teilchenbildungswahrscheinlichkeit bzw. eine beschleunigte Teilchenbildung bewirkt. Als Folge davon bilden sich sehr viel mehr, aber dafür kleinere Platinteilchen als bei der Autoreduktion unter Schutzgas.^{°)} Berechnungen von Wynblatt [Wyn 80] zeigen in diesem Zusammenhang, daß es sich dabei nicht um einen Keimbildungseffekt bzw. eine Erhöhung der Keimbildungsrate für Platinteilchen handelt, da sie für vergleichbare Bedingungen eine kritische Keimgröße ergeben, die unter derjenigen eines Pt^0 -Atoms liegt. Jedes Pt^0 -Atom ist demnach schon ein Keim für die Teilchenbildung.

^{*)} In PtY-Zeolithen mit einem relativ geringen Platingehalt konnte unter O_2 die Reduktion des Platins infolge des Komplexzerfalls sogar völlig vermieden werden, so daß anschließend nur Pt^{2+} -Ionen vorlagen [Gal 79, Gal 80].

^{°)} Durch eine hohe Bildungsrate neuer Platinteilchen wird der Pt^0 -Vorrat verbraucht, bevor die ersten gebildeten Teilchen wesentlich über 1 nm hinaus wachsen können (siehe auch Simulationsrechnungen in Abschnitt 2.2).

Die Bildung von vorwiegend 4 nm großen Platinteilchen auch unter Sauerstoff bei großer Probenmenge und hohem Austauschgrad kann dadurch verursacht worden sein, daß unter diesen Bedingungen der O_2 -Partialdruck im Inneren des Zeolithen zur Reduktionszeit zu niedrig wurde und/oder dadurch, daß durch einen zu hohen Wassergehalt der Proben die Reaktion von H_2 und O_2 zu Wasser gehemmt wurde. Dalla Betta und Boudard [DaB 73] führen die verminderte Erhöhung der Platindispersion durch O_2 im Falle großer Probenmengen auf eine schlechte Entwässerung zurück.

Die Bildung von vorwiegend 4 nm großen Platinteilchen sowohl im Inneren der Zeolithe als auch auf der äußeren Oberfläche (Tabelle 2-3) läßt darauf schließen, daß die Lage dieses Größenverteilungsmaximums nicht durch das Zeolithgerüst bestimmt wird. Der Vergleich mit PdX-Zeolithen und NiX-Zeolithen deutet eher auf einen metallspezifischen Parameter als bestimmend für die Größe der Teilchen hin: die Lage des Verteilungsmaximums der großen Metallteilchen ist beim Platin 4 nm, beim Palladium 6-8 nm und beim Nickel z.T. noch größer [Exn 82b, Exn 82c, Wil 85]. Für die Bildung der etwa 1 nm kleinen Metallteilchen in allen drei Fällen kann das Zeolithgerüst schon eher von Bedeutung sein, sofern z.B. bei Überschreiten der Größe eines Superkäfigs (ca. 1,2 nm) eine Wachstumshemmung auftritt (s.o.).

2.1.3.2 Reduktion stark entwässerter Proben

Der Vergleich der TD-Spektren in der Abbildung 2-5 (Autoreduktion im Vakuum) mit demjenigen des NH_4X -Zeolithen in der Abbildung 2-6 zeigt, daß parallel zum Ionenaustausch mit $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Ionen auch ein Austausch des Na^+ gegen NH_4^+ stattgefunden hat. Vor allem die NH_3 -Desorptionsspektren der beiden hochausgetauschten Proben beinhalten die Desorption von NH_3 aus der Zersetzung von Ammoniumkationen (bei ca. 90°C). Vor der weiteren Auswertung der TD-Spektren wurde daher der zu Beginn der TDS aus NH_4^+ -Zersetzung resultierende Ammoniak abgeschätzt und subtrahiert.

Nach dem Abzug dieses NH_3 -Anteiles ergibt sich für den PtX52 z.B. ein Verhältnis der in den beiden Hauptdesorptionsstufen (190 und 300°C) desorbierenden Ammoniakmengen von etwa $1 : 1$.

Für das Verhältnis der desorbierten NH_3 -Menge zur desorbierten N_2 -Menge ergeben sich nach dieser Korrektur für die Proben Werte zwischen 5 und $6,5$.

Die korrigierten NH_3 -Desorptionskurven deuten zusammen mit denen des Stickstoffes und des Wasserstoffes auf eine Überlagerung zweier Prozesse bei der Platinkomplexzerersetzung und Reduktion im Vakuum hin:

- I.) Dissoziative NH_3 -Abspaltung und Reduktion des Platins bei ca. 225°C .
(Dieser Prozeß findet überwiegend statt beim PtX13.)
- II.) Nicht-dissoziative Abspaltung der Hälfte des Ammoniaks in einem ersten Schritt bei ca. 190°C und NH_3 -Dissoziation und Reduktion des Platins in einem zweiten Schritt bei ca. 300°C . (Dieser Prozeß findet fast ausschließlich statt im PtX52.)

Je höher der Platingehalt der Proben ist, desto mehr überwiegt der Prozeß II und je weniger Platin die Proben enthalten, desto mehr überwiegt der Prozeß I. Eine Abschätzung der jeweiligen Anteile der beiden Prozesse in den korrigierten TD-Spektren aus den Flächenverhältnissen der beiden NH_3 -Desorptionspeaks (bei $190 - 225^\circ\text{C}$ und $295 - 345^\circ\text{C}$) ist in der Tabelle 2-6 gegeben.

Tabelle 2-6: Aus den NH_3 -Desorptionsspektren (nach Abzug des Ammoniaks aus NH_4^+ -Zerfall) abgeschätzte Anteile der Prozesse I und II bei der Autoreduktion von PtX-Zeolithen im Vakuum.

Austauschgrad der Probe / %	durchschnittliche Zahl der Ionen pro Superkäfing	Anteil / %	
		Prozeß I	Prozeß II
13	0,72	75	25
25	1,38	62	38
42	2,31	32	68
52	2,86	1	99

Die NH_3 -Peaks bei 225°C (Prozeß I) und bei 190°C (Prozeß II) überlagern sich in den TD-Spektren. Das aus der Überlagerung resultierende Peakmaximum verschiebt sich mit zunehmendem Anteil der 190°C-Desorptionsstufe bei hohem Platingehalt der Proben von 225°C bis etwa 190°C, wie in der Abbildung 2-5 gezeigt ist. Da die Ammoniakdesorption bei 225°C von einer Stickstoffdesorption begleitet ist, die NH_3 -Desorption bei 190°C jedoch nicht, nimmt der N_2 -Peak bei 225°C mit zunehmender Verschiebung des NH_3 -Peaks zu geringeren Temperaturen hin ab.

Die Verschiebung der Desorptionsmaxima in der Abbildung 2-5 von ca. 345°C beim PtX13 bis zu etwa 295°C beim PtX52 ist vergleichbar mit der bei der Autoreduktion unter Normaldruck im Festbett (vergl. Abbildung 2-1) beobachteten Peakverschiebung. Auch hier könnte es sich um eine Beschleunigung des Platinkomplexzerfalls (nach dem Zerfall der ersten Komplexe) infolge einer hohen Platindichte in den Superkäfingen handeln (s.o.).^{*)}

*) siehe auch Abschnitt 2.2: die Simulationsrechnungen ergeben eine linear mit dem Platingehalt der Proben wachsende Agglomerationsgeschwindigkeit.

Das austauschgradabhängige Auftreten zweier verschiedener Reduktionsprozesse bei der Autoreduktion von PtX-Zeolithen im Vakuum läßt sich folgendermaßen interpretieren:

Die Platin-Tetramminkomplexe zerfallen um so leichter unter NH_3 -Dissoziation und Reduktion des Platins, je verzerrter ihre Symmetrie ist [Exn 82a]. Während bei kontinuierlichem Aufheizen unter Normaldruck im Festbett bis weit über 200°C hinaus ausreichend Wasser im Zeolithen ist, um den Erhalt symmetrischer, stabiler Komplexe zu gewährleisten, führt die weitgehend vollständige Entwässerung im Vakuum schon bei etwa 200°C zu einer Symmetrieverzerrung^{*)} und zum Zerfall der Platinkomplexe. Bei ausreichender Konzentration des Platins in den Superkäfigen können sich die Ionen nach der Abspaltung der ersten NH_3 -Liganden gegenseitig durch Bildung von Clustern stabilisieren, und die (teilweise dissoziative) Abgabe des restlichen Ammoniaks sowie die Reduktion des Platins erfolgen erst oberhalb 300°C . Bei einer geringen Konzentration des Platins (z.B. nur ein Ion pro Superkäfig) ist der Erhalt einer stabilen Komplexsymmetrie ohne Wasser im Zeolithen anscheinend nicht möglich, und die Komplexe zerfallen schon oberhalb 200°C vollständig unter Reduktion des Platins.

Tatsächlich geht die NH_3 - und N_2 -Desorption bei 225°C (Prozeß I) mit einer Wasserdesorption einher, wie aus der Abbildung 2-5 ersichtlich ist. Gemäß der o.a. Schätzung, beträgt der Restwassergehalt der Proben bei 200°C allerdings nur noch höchstens 0,6 Wassermoleküle pro Superkäfig.

Die Clusterbildung des Platins nach der Abgabe der ersten NH_3 -Liganden (Prozeß II) kann z.B. über NH_2 - oder NH-NH_2 -Brücken [Dob 67, Hart 73] oder über OH-Brücken [Big 82] erfolgen. Der Zerfall von Platinclustern mit OH-Brücken könnte die Ursache für die schwache Wasserdesorptionsstufe parallel zur NH_3 -Dissoziation oberhalb 300°C (beim PtX42 und PtX52 in Abbildung 2-5) sein. Im Falle einer partiellen Koordination des Platins in diesen Clustern mit dem Zeolithgitter ist eine tetraedrische Struktur der Cluster wahrscheinlich; auch hierfür gibt es Beispiele: Briant et al. beschreiben

*) z.B. durch Koordination mit dem Gitter.

einen organischen Pt-Au-Cluster mit tetraedrischer Anordnung der drei Platinatome [Bria 84].

Die Desorption von Stickstoff und Wasserstoff im Verhältnis von etwa 1:1 bei 480°C bzw. 500°C rührt wahrscheinlich aus der Zersetzung von im Verlauf der Reduktion gebildeten Oberflächen-Imiden her[Exn 82a]. An den kleinen Platinteilchen der beiden hochausgetauschten Proben erfolgt die Zersetzung der Imide etwas eher (Peakmaximum bei 480°C) als an den größeren Teilchen der geringer ausgetauschten Proben (Peakmaxima bei 500°C).

Der Wasserstoffpeak oberhalb von 400°C in den TD-Spektren der beiden hochausgetauschten Proben deutet darauf hin, daß die kleinen Platinteilchen im Gegensatz zu den größeren Platinteilchen vorübergehend einen Teil des Wasserstoffes speichern.

Die TD-Spektren insbesondere der beiden hochausgetauschten Proben in Abbildung 2-5 zeigen, daß bei der Zersetzung der Tetramminkomplexe im Vakuum weitere Stufen zu unterscheiden sind: die NH_3 -Desorptionskurven weisen reproduzierbare Schultern insbesondere bei ca. 150°C und bei etwa 260°C auf. Eine bessere Auflösung der einzelnen Desorptionsstufen sollte durch die Wahl geringerer Heizraten erreichbar sein.

Die resultierende Platinphase hängt davon ab, welcher der beiden Reduktionsprozesse abläuft; Prozeß I und II ergeben eine unterschiedliche Platindispersion:

- Prozeß I (geringer Platingehalt der Proben)

Die Reduktion und Agglomeration des Platins bei 225°C im Vakuum verläuft prinzipiell ähnlich wie unter Normaldruck (oberhalb 300°C), wobei das Maximum der resultierenden Teilchengrößenverteilung im Vakuum allerdings bei 3 nm statt bei 4 nm liegt. Dies ist möglicherweise dadurch verursacht, daß infolge der vollständigen Entwässerung im Vakuum der Abbau des umgebenden Zeolithgitters bei Überschreiten der Teilchengröße von ca. 1,2 nm (Durchmesser der Superkäfige) behindert ist (s.o.).^{*)}

*) vergleiche Teilchengrößen nach der Reduktion im Festbett bei vorausgegangener Entwässerung im Vakuum (Abschnitt 2.1.3.1).

- Prozeß II (hoher Platingehalt der Proben

Nach dem Zerfall der bei 190°C gebildeten Platincluster liegen neben den Pt°-Atomen auch einige Platinionen und/oder einige kleine Platinagglomerate in den Superkäfigen vor.^{*)} Die Folge ist, ähnlich wie bei der Autoreduktion unter O₂, eine hohe Teilchenbildungsrate; bevor die ersten Platinteilchen wesentlich über 1 nm hinauswachsen können, ist der Platinvorrat verbraucht. Das Maximum der resultierenden Teilchengrößen-Verteilungskurve liegt bei 1 nm.

Da in den verschiedenen Proben beide Prozesse mit unterschiedlichen Anteilen ablaufen, stellen die Teilchengrößenverteilungen der Proben in der Abbildung 2-7 eine Überlagerung der beiden entsprechenden Verteilungsdiagramme (Prozeß I: Maximum bei 3 nm; Prozeß II: Maximum bei 1 nm) dar. Das Maximum bei 3 nm ist in den Verteilungsdiagrammen der beiden hochausgetauschten Zeolithe (PtX42, PtX52) allerdings nicht zu erkennen, da das im überwiegenden Prozeß II reduzierte Platin extrem viel mehr kleine Teilchen bildet, als das wenige im Prozeß I reduzierte Platin große Teilchen bilden kann.^{°)} In den Größenverteilungen der geringer ausgetauschten Proben (PtX13, PtX25), in denen der Prozeß I dominiert, ist die Überlagerung zweier Verteilungsdiagramme mit unterschiedlichen Maxima besser erkennbar: neben dem aus dem Prozeß I herrührenden Maximum bei 3 nm tritt vor allem im Verteilungsdiagramm des PtX25 deutliche das zweite Maximum bei 1 nm auf.

Da die Bildung der größeren Platinteilchen im Prozeß I zeitlich vor der Bildung der kleinen Teilchen im Prozeß II erfolgt,^{#)} wird ein Teil des

^{*)} Da die Anwesenheit von Platinionen neben Pt°-Atomen in den Superkäfigen zur beschleunigten Bildung gemischter Agglomerate führt (vergl. Autoreduktion unter Sauerstoff; Abschnitt 2.1.3.1), sind diese beiden Fälle zunächst nicht zu unterscheiden.

^{°)} Während zur Bildung eines etwa 1 nm kleinen Teilchens weniger als 50 Atome nötig sind, werden für ein ca. 3 nm großes Teilchen etwa 900 Atome benötigt (ausgehend von der Dichte metallischen Platins).

^{#)} Bei einer Heizrate von 5°/min findet die Reduktion im Prozeß I ca. 15 min vor der Reduktion im Prozeß II statt.

im zweiten Schritt reduzierten Platins zum Wachstum der im ersten Schritt gebildeten Teilchen beitragen, anstatt zur Bildung neuer, kleiner Teilchen. Eine Abschätzung^{*)} der mittleren Pt° -Einzugsbereiche bei der Bildung etwa 1,2 nm kleiner Teilchen (entspricht der Größe der Superkäfge) im Prozeß II und der mittleren Abstände der im Prozeß I gebildeten 3 nm großen Teilchen macht deutlich, weshalb das Maximum bei 1 nm im Verteilungsdiagramm des PtX25 besser erkennbar ist, als in dem des PtX13 : einem mittleren Abstand der großen Teilchen von etwa 16 nm steht beim PtX13 ein Pt° -Einzugsbereich von etwa 10 nm im Durchmesser für die Bildung der kleinen Teilchen gegenüber; beim PtX25 beträgt der mittlere Abstand der großen Teilchen ca. 15 nm und der mittlere Durchmesser des Pt° -Einzugsbereiches der kleinen Teilchen etwa 6 nm. Im PtX13 werden die im zweiten Schritt gebildeten Pt° -Atome also zu einem höheren Anteil als beim PtX25 zum Wachsen der im ersten Schritt gebildeten Teilchen beitragen.

^{*)} Die Abschätzung erfolgt unter der Annahme, daß das Platin auch im Vakuum annähernd vollständig reduziert wird.

2.1.3.3 Reduktion bei mittlerer Entwässerung der Proben

Der im Wirbelbett erreichte Entwässerungsgrad der Proben liegt zwischen demjenigen der Entwässerung im Vakuum (ca. 98 %) und der Entwässerung im Festbett (ca. 90 %). In Übereinstimmung mit der Bedeutung des Entwässerungsgrades für den Verlauf der Reduktion und Agglomeration sowie für die resultierende Platinphase (s.o.) ordnen sich die im Wirbelbett erzielten Platinphasen zwischen denen der Autoreduktion im Festbett (bei Normaldruck) und denen der Autoreduktion im Vakuum ein (Tabelle 2-5):

- beim gering ausgetauschten PtX13 liegt das Maximum im Größenverteilungsdiagramm relativ unabhängig von der Aufheizrate bei ca. 3 nm (ähnlich wie im Vakuum).
- beim höher ausgetauschten PtX42 variiert die Teilchengröße in Abhängigkeit von der Aufheizrate; je geringer die Heizrate und je vollständiger die Entwässerung zur Reduktionszeit war, desto dichter liegt das Verteilungsmaximum an dem im Vakuum erzielten Wert von 1 nm.

Je vollständiger die Entwässerung der Proben zur Reduktions- und Agglomerationszeit des Platins durch die Herabsetzung der Aufheizrate ist, desto mehr nähert sich die Situation derjenigen im Vakuum an; also: im PtX13 vorwiegend Prozeß I mit 3 nm großen Teilchen als Resultat (s.o.) und im PtX42 hauptsächlich Prozeß II mit kleinen Teilchen als Resultat (s.o.).^{*)}

^{*)} Die Lage des Verteilungsmaximums bei 4 nm im mit 10°/min aufgeheizten PtX42 (200 mg) deutet darauf hin, daß die 200 mg-Charge im Wirbelbett schlechter entwässert wurde als die 100 mg-Charge des PtX13 (10°/min). Bei der Aufheizrate von 0,2°/min werden auch 200 mg-Chargen ausreichend entwässert (vergl. Tabellen 2-2 und 2-5).

2.1.4 Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen, welche Parameter für eine gezielte Variation der Platindispersion in PtX-Zeolithen entscheidend sind:

1.) In stark entwässerten PtX-Zeolithen (z.B. im Vakuum) hängt der Verlauf und das Resultat der Reduktion vom Platingehalt der Proben ab, wobei die Zersetzung der Platinkomplexe bei wesentlich geringer Temperatur als in wasserhaltigen Zeolithen erfolgt. Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden:

I.) Bei geringem Platingehalt der Proben (z.B. nur ein Platinion pro Superkäfig) zerfallen die Platinkomplexe unter teilweiser NH_3 -Dissoziation und Reduktion des Platins in einem Schritt. Das Resultat sind vorwiegend 3 nm große Platinteilchen im Inneren der Proben.

II.) Bei einer hohen Konzentration des Platins in den Superkäfigen bildet dieses nach einer nichtdissoziativen Abspaltung der Hälfte der NH_3 -Liganden Cluster. Diese Platincluster zerfallen erst bei einer ähnlichen Temperatur wie die Platinkomplexe in wasserhaltigen Zeolithen unter teilweiser NH_3 -Dissoziation und Reduktion des Platins.

Aus dem Zerfall der Cluster resultiert ähnlich wie bei der Auto-reduktion unter O_2 [z.B.: Exn 80] eine erhöhte Teilchenbildungsrate, so daß sich sehr viele nur 1-2 nm kleine Platinteilchen im Zeolithinneren bilden.

Beide Reduktionsprozesse finden je nach dem Platingehalt der Proben zu unterschiedlichen Anteilen parallel statt.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß (Rest-)Wasser im Zeolithen eine stabile Koordination der Platinionen (unverzernte Symmetrie) ermöglicht (vergl. Reduktion im Festbett). Ohne Wasser im Zeolithengerüst ist eine ähnlich stabile Koordination des Platins anscheinend nur durch gegenseitige Koordination mehrerer in einem Superkäfig lokalisierten Platinionen in Platinclustern möglich.

2.) Die Platinphase wird wesentlich durch den Entwässerungsgrad der PtX-Zeolithe zur Reduktionszeit bestimmt:

- Stark entwässerte PtX-Zeolithe weisen eine vom Austauschgrad abhängige Platindispersion auf (s.o.), die bei schwächer entwässerten Proben nicht auftritt. (Der Verlauf des Reduktionsprozesses unterscheidet sich in stark entwässerten und in geringer entwässerten Proben ebenfalls.)
- In stark entwässerten Proben ist anscheinend der Abbau des umgebenden Zeolithgitters beim Wachsen der Platinteilchen über 1,2 nm hinaus behindert. Während die Platinteilchen in geringer entwässerten Proben unter Schutzgas bevorzugt 4 nm groß werden, bilden sich (bei gering ausgetauschten Proben) im Vakuum in der Mehrzahl nur 3 nm große Teilchen aus.
- Ohne vorherige Entwässerung, wenn also der größte Teil des Wassers zur Reduktionszeit aus dem Zeolithen desorbiert, wandert das Platin auf die äußere Zeolithoberfläche und bildet dort inselartige Anhäufungen von etwa 4 nm großen Platinteilchen.

Die Reduktion von entwässerten PtX-Zeolithen führt dagegen zur Bildung gleichförmig im Inneren der Proben verteilter Platinteilchen. Untersuchungen von Kleine [Kle 85a, Kle 85b] haben ergeben, daß die im Inneren der Zeolithe lokalisierten Platinteilchen unabhängig von ihrer Größe eine bevorzugte Orientierung gegenüber dem Zeolithgitter besitzen.

3.) Eine einfache Möglichkeit zur gezielten Variation der Platindispersion ist über die Wahl des Reduktionsmediums gegeben (vergl. auch [Exn 80]):

- Die Autoreduktion von PtX-Zeolithen unter Sauerstoff führt reproduzierbar zur Bildung etwa 1 nm kleiner Platinteilchen im Zeolithinneren.^{*)} Der Austauschgrad der Proben ist hierbei nur insofern von

^{*)} Die Zersetzung der Tetramminkomplexe durch thermische Behandlung unter O₂ führt auch bei anderen Metallen (z.B. Ru) zu einer erhöhten Dispersität [z.B.: Nac 84].²

Bedeutung, als bei höher ausgetauschten PtX-Zeolithen geringere Schütthöhen (im Festbett) und höhere O_2 -Strömungsraten erforderlich sind. Die Nachreduktion der Proben unter Wasserstoff führt in erster Linie zu einer Erhöhung der Teilchenzahl und nur geringfügig zu einem weiteren Wachstum der Teilchen.

- Über die Autoreduktion von PtX-Zeolithen unter Schutzgas ist austauschgradunabhängig die reproduzierbare Herstellung von vorwiegend 4 nm großen Platinteilchen im Zeolithen möglich. Dabei ist lediglich darauf zu achten, daß die Proben vor der Reduktion bis zu einem im Festbett ohne weiteres erreichbaren Grad von größenordnungsmäßig 90 % (keine so starke Entwässerung wie im Vakuum; s.o.) entwässert werden. Eine Nachreduktion mit Wasserstoff ist nicht erforderlich bzw. führt zu keinen nennenswerten Veränderungen der Platindispersion.

In (Rest-)wasserhaltigen Zeolithen ist die Geometrie des Zeolithgitters offensichtlich nicht entscheidend für die Größe der Platinteilchen: sowohl im Inneren als auch auf der äußeren Oberfläche der PtX-Zeolithe bilden sich unter Anwesenheit von Wasser bevorzugt 4 nm große Platinteilchen.

2.2 Simulation der Platinagglomeration auf einem Rechner mit Hilfe eines einfachen Modells

2.2.1 Vorbemerkungen und Beschreibung des Agglomerationsmodells

Bei der Entwicklung der folgenden Modellvorstellungen wurde, soweit es der Übersichtlichkeit und der Hervorhebung der relevanten Parameter diente, auf Näherungen und Vereinfachungen zurückgegriffen. So wird davon ausgegangen, daß im wesentlichen die Pt° -Atome die beweglichen Spezies bei der Agglomeration des Platins im Zeolithgerüst sind. Die Wachstumsgeschwindigkeit bzw. -Rate eines Platinteilchens ist dementsprechend definiert als die Zahl der sich pro Zeiteinheit an ihm anlagernden Pt° -Atome.

Entscheidend für die Zahl und Größe der gebildeten Platinteilchen ist das Verhältnis der Geschwindigkeiten von einerseits der Bildung neuer Teilchen aus Pt° -Atomen und andererseits dem Wachstum schon vorhandener Platinteilchen durch die Anlagerung weiterer Pt° -Atome^{*)}. Auf Grund der Ergebnisse von Wynblatt [Wyn 80], nach denen unter vergleichbaren Bedingungen die kritische Keimgröße beim Platin noch unterhalb derjenigen eines Pt° -Atoms liegt, werden Keimbildungseffekte bei den Betrachtungen zur Bildungsgeschwindigkeit neuer Platinteilchen nicht berücksichtigt^{o)}. Als entscheidend wird in diesem Zusammenhang der Sachverhalt angenommen, daß entsprechend der Kelvingleichung^{#)+)} [z.B. Atk 78] die aus nur zwei Atomen be-

*) Je schneller im Vergleich zum weiteren Wachstum der Platinteilchen neue Teilchen gebildet werden, desto eher ist der Pt° -Vorrat verbraucht, bevor die ersten Teilchen sehr groß werden können.

o) Eine Berücksichtigung von Keimbildungseffekten würde im übrigen das Modell und die Ergebnisse in ihren wesentlichen Aussagen nicht verändert: auch wenn es sich bei dem ersten Schritt der Teilchenbildung um eine Keimbildung handelt, wird dieser durch die Beteiligung von Ionen begünstigt [Bas 74].

#) Genaugenommen ist der Gleichgewichtsdampfdruck extrem kleiner Teilchen noch größer als der aus der Kelvingleichung resultierende Wert [Beck 78].

+) Die mit der Kelvingleichung beschriebene Tendenz (hoher Gleichgewichtsdampfdruck bei kleinen Teilchen) gilt qualitativ auch für Teilchen im Zeolithen. Auch dort ist das Chemische Potential der kleinen Teilchen größer als das der großen Teilchen. Die Verwendung thermodynamischer Größen für mehr als qualitative Aussagen ist beim Übergang auf einzelne Atome ohnehin problematisch.

stehenden Teilchen bzw. Agglomerate noch einen sehr hohen Gleichgewichtsdampfdruck besitzen, der dann mit zunehmender Teilchengröße schnell kleiner wird. Die aus dem unterschiedlichen Gleichgewichtsdampfdruck verschiedener großer Teilchen resultierende unterschiedliche Übersättigung bei vorgegebener Pt^0 -Konzentration findet (im Modell) ihren Niederschlag in der Unterscheidung von erfolgreichen und erfolglosen Stößen der Pt^0 -Atome an Platinteilchen (bzw. untereinander) mittels eines Haftkoeffizienten^{*)}: die geringe Übersättigung (geringe Differenz zwischen Pt^0 -Partialdruck und Gleichgewichtsdampfdruck) bezogen auf die kleinsten Teilchen entspricht einem geringen Haftkoeffizienten, d.h. nur ein geringer Anteil der auf diese Teilchen stoßenden Atome lagert sich an diesen an. Die sehr kleine Übersättigung des Pt^0 -Dampfes für Agglomerate aus nur zwei Atomen und deren schnelle Zunahme mit wachsender Größe der Teilchen entspricht also einem sehr kleinen Haftkoeffizienten für Pt^0 -Atome untereinander und dessen schneller Zunahme mit wachsender Größe der von den Pt^0 -Atomen gestoßenen Teilchen.

Wegen des starken Anstiegs des Haftkoeffizienten beim Übergang von Atomen auf größere Teilchen wird die Bildung von Agglomeraten aus zwei Atomen^{°)} geschwindigkeitsbestimmend für die Bildung neuer Platinteilchen wirken. Die Teilchenbildungsrate (bzw. -Geschwindigkeit) wird dementsprechend definiert als die Zahl der pro Zeiteinheit aus der Agglomeration zweier Pt^0 -Atome gebildeten Teilchen. Während also die Wachstumsrate von Teilchen einer bestimmten Größe von der Zahl der pro Zeiteinheit auf diese Teilchen stoßenden Pt^0 -Atome und dem Haftkoeffizienten an diesen Teilchen abhängt, ist die Bildungsrate der Teilchen bestimmt durch die Zahl der pro Zeiteinheit aufeinander stoßenden Atome und dem Haftkoeffizienten für Pt^0 -Atome untereinander.

*) Das Konzept des Haftkoeffizienten berücksichtigt nur begrenzt den Effekt, daß große Teilchen auf Kosten von kleineren Teilchen wachsen; da einmal gebildete Teilchen danach nicht wieder zerfallen, verbleibt nach Abschluß des Agglomerationsprozesses u.U. ein höherer Anteil sehr kleiner Teilchen, als deren Gleichgewichtsdampfdruck unter realen Reduktionsbedingungen (z.B. 300°C) entspricht. Wegen des steilen Anstiegs des Haftkoeffizienten (bzw. Abfall des Gleichgewichtsdampfdrucks) mit der Teilchengröße ist der Fehler auf sehr kleine Teilchen (mit sehr wenigen Atomen) begrenzt und wirkt sich im Ergebnis kaum aus.

°) Da ein Zusammenstoß von mehr als zwei Teilchen zu exakt demselben Zeitpunkt beliebig unwahrscheinlich ist, können durch ein entsprechend feines Zeitraster bei den Betrachtungen Stöße von mehr als zwei Atomen ausgeschlossen werden.

Die obigen Überlegungen beinhalten u.a., daß die Variation von Zahl und Größe der Teilchen (über eine Variation des Verhältnisses der Bildungs- zur Wachstumsrate) durch eine Änderung der relativen Haftkoeffizienten von Atomen und Teilchen zu erreichen ist. Bezogen auf die Autoreduktion unter Sauerstoff (siehe Abschnitt 2.1.3.1) heißt das z.B., daß die Anwesenheit von Platinionen zur Agglomerationszeit deshalb zu Bildung von sehr vielen und sehr kleinen Teilchen führt, weil durch einen hohen Haftkoeffizienten an den Ionen^{*)} eine hohe Bildungsrate der Teilchen bewirkt wird, genauer: eine Erhöhung des Verhältnisses der Bildungsrate zur Wachstumsrate.

Eine Beeinflussung der resultierenden Teilchenzahl und -Größe ist entsprechend den obigen Überlegungen prinzipiell auch möglich durch eine Variation des Verhältnisses der Reduktionsdauer^{*)} zur Dauer der Agglomeration^{°)}: wird z.B. durch eine sehr schnelle Reduktion der gesamte Pt⁰-Vorrat gebildet, bevor eine nennenswerte Agglomeration stattfinden kann, wird die Stoßhäufigkeit von Atomen untereinander relativ zur Häufigkeit der Stöße von Atomen und Teilchen zunächst sehr hoch sein. Als Folge davon ist nach der schnellen Bildung vieler Teilchen^{#)} ein großer Teil des Atom-Vorrates verbraucht und steht für ein weiteres Wachstum nicht mehr zur Verfügung. Erstreckt sich dagegen die Reduktion über einen sehr langen Zeitraum, so daß nach der Bildung der ersten Teilchen noch längere Zeit Atome nachgeliefert werden, können größere Teilchen gebildet werden.

Auf der Grundlage dieser einfachen Überlegungen lassen sich die experimentell erzielten Ergebnisse bereits erklären, wie im folgenden gezeigt wird.

^{*)} Das Ion (welches sich auch zusammen mit der negativen Gitterladung als Dipol betrachten läßt) bewirkt über eine Ladungsverschiebung im Pt⁰-Atom (induzierter Dipol) eine Anziehung desselben (→ zusätzliche Bindungsenergie).

^{*)} Die Reduktionsdauer ist der Zeitraum, in welchem durch die Reduktion von Platinionen Pt⁰-Atome gebildet werden; gemeint ist hier nicht die Dauer der thermischen Behandlung der Proben.

^{°)} Die Agglomerationsdauer umfaßt den Zeitraum von Beginn der Reduktion bis zur Bildung der endgültigen Platinphase.

^{#)} Außer vom Haftkoeffizienten hängt die Bildungsrate der Teilchen von der Stoßrate der Atome untereinander ab.

2.2.2 Mathematische Formulierung der Modellvorstellungen und Umsetzung in Simulationsrechnungen zur Agglomeration

Die Simulation des Agglomerationsprozesses erfordert eine Unterscheidung der Teilchengrößen nach der Zahl der in den Teilchen enthaltenen Atome (bzw. Ionen), die im folgenden mit i bezeichnet wird:

T_i = Teilchen bestehend aus i Atomen (bzw. Ionen)

Für die Anlagerung von Pt^0 -Atomen an Platinteilchen gilt:

$$a_i = s_i \cdot H_i \quad (2-2)$$

mit: a_i = Zahl der pro Zeiteinheit an Teilchen T_i angelagerten Atome

s_i = Zahl der pro Zeiteinheit an Teilchen T_i gestoßenen Atome

H_i = Haftkoeffizient für Pt^0 -Atome an den Teilchen T_i

Gleichung (2-2) berücksichtigt auch die Agglomeration zweier Atome, da nach obiger Definition gilt:

$$T_1 = Pt^0\text{-Atom}$$

Bezüglich der Stoßhäufigkeit der Pt^0 -Atome wird angenommen, daß diese proportional zur Konzentration der Stoßpartner ist. Weiterhin wird angenommen, daß auch im Zeolithen größere Teilchen bei gleicher Konzentration häufiger von Atomen gestoßen werden als kleinere Teilchen. Ausgehend von der kinetischen Stoßtheorie [z.B.: Lai 63] wird also formuliert:*)

$$s_i = C \cdot [T_1] \cdot [T_i] \cdot \frac{d_1 + d_i}{2}^2 \quad (2-3)$$

*) Genaugenommen ist die mittlere Relativgeschwindigkeit beim Stoß zweier Atome höher als beim Stoß mit einem als ortsfest angenommenen Teilchen ($i > 1$). Dieser Unterschied ist jedoch vernachlässigbar im Rahmen der Agglomerationsbetrachtungen, da der Haftkoeffizient von Atomen und Teilchen ($i > 1$) sich um Größenordnungen stärker unterscheidet (s.o.).

mit: C = Proportionalitätskonstante
 d_1 = Durchmesser eines Atomes
 d_i = Durchmesser eines Teilchens ($i > 1$) aus i Atomen
 (bzw. Ionen)
 $[T_1]$ = Konzentration der Atome
 $[T_i]$ = Konzentration der Teilchen T_i ($i > 1$)
 s_i = Zahl der Stöße von Atomen mit Teilchen T_i pro
 Zeiteinheit

Zur Berücksichtigung einer möglichen Hemmung des Teilchenwachstums beim Überschreiten der Superkäfingröße (siehe Abschnitt 2.1.3.2) wird für die Rechnungen ein Hemmfaktor F_i definiert:

$$F_i = 1 \text{ für } d_i \leq 1,2 \text{ nm}$$

$$F_i \leq 1 \text{ für } d_i > 1,2 \text{ nm}$$

Die Konstante C wurde für die Rechnungen so normiert, daß in jedem Fall der Anteil der pro Zeiteinheit an einem Stoß beteiligten Teilchen T_i kleiner als 1 ist.

Da die Simulationsrechnungen für ein repräsentatives Volumen der Proben von konstanter Größe durchgeführt werden^{*)}, kann statt der Konzentration $[T_i]$ die jeweilige Anzahl Z_i verwendet werden:

$$Z_i = \text{Zahl der Teilchen } T_i \text{ in der betrachteten Volumeneinheit}$$

Mit der vereinfachten Schreibweise für den in der kinetischen Gastheorie als Stoßquerschnitt bezeichneten Term

$$\frac{d_1 + d_i}{2}^2 = d_{1i}^2$$

lassen sich die Gleichungen (2-2) und (2-3) unter Einbeziehung des Hemmfaktors F_i und der Zeit t folgendermaßen zusammenfassen:

^{*)} Alle folgenden Angaben beziehen sich auf die gewählte Volumeneinheit.

$$a_i(t) = C \cdot Z_1(t) \cdot Z_i(t) \cdot d_{1i}^2 \cdot H_i \cdot F_i \quad (2-4)$$

Gleichung (2-4) beschreibt die Zahl der pro Zeit an den Teilchenspezies T_i in der Volumeneinheit angelagerten Pt^0 -Atome.

Zu Beginn der Rechnungen wird aus dem vorgegebenen Austauschgrad die Zahl $Z^{2+}(0)$ der zur Zeit $t = 0$ im gewählten Probenvolumen ($\approx 8000 \text{ nm}^3$) vorhandenen Pt^{2+} -Komplexe bzw. -Ionen errechnet. Wegen der linearen Aufheizraten in den Experimenten gilt:

Temperatur $\sim$ Zeit,

so daß für die Reduktion des Platins angesetzt wird:

$$R(t) = Z^{2+}(t) \cdot P \cdot e^{-\frac{R}{t}} \quad (2-5)$$

mit: t = Zeit

$R(t)$ = Reduktionsrate zur Zeit t , bzw. Zahl der im Zeitintervall von t bis $t + \Delta t$ zu Pt^0 -Atomen reduzierten Pt^{2+} -Ionen.

$Z^{2+}(t)$ = Zahl der zur Zeit t vorhandenen Pt^{2+} -Komplexe

P, R = Eingabeparameter.

Die Zeit wird in Δt -Intervallen gezählt, d.h. in den Rechnungen ist

$$\Delta t = 1$$

und

t = Nummer des Δt -Intervalles.

Die Dauer eines Δt -Intervalles wird so klein definiert, daß folgende Näherungen gelten:

- während eines Δt -Intervalles sind die Zahlen der einzelnen Teilchenspezies konstant;
- während eines Δt -Intervalles findet maximal ein Stoßereignis pro Atom oder Teilchen statt.

Für die zeitliche Entwicklung der Zahl der Pt^{2+} -Komplexe im betrachteten Volumen $Z^{2+}(t)$ gilt dann:

$$Z^{2+}(t+1) = Z^{2+}(t) - R(t) \quad (2-6)$$

wobei $R(t)$ mit Gleichung (2-5) definiert ist.

Für die Zahl $Z_1(t)$ der Pt^0 -Atome zur Zeit (bzw. im Intervall) t gilt beginnend mit $Z_1(0) = 0$:

$$Z_1(t+1) = Z_1(t) + R(t) - A(t) \quad (2-7)$$

mit: $Z_1(t)$ = Zahl der Pt^0 -Atome im Intervall t
 $R(t)$ = Zahl der im Intervall neu gebildeten Atome durch
 Reduktion von Ionen (s.o.)

und: *)

$$A(t) = a_1(t) + \sum_{i=1}^{10000} a_i(t) \quad (2-8)$$

$A(t)$ ist die Zahl der im Intervall t durch Anlagerung verlorengegangenen Pt^0 -Atome, worin auch die Agglomeration zweier Atome berücksichtigt ist.

Für die Teilchen T_i (mit $i > 1$) gilt:

$$Z_i(t+1) = Z_i(t) + a_{i-1}(t) - a_i(t) \quad ; \quad 2 \leq i \leq 10000 \quad (2-9)$$

$a_{i-1}(t)$ ist die Zahl der Teilchen, an denen sich im Intervall t das i -te Atom anlagert; $a_i(t)$ ist die Zahl der Teilchen, an denen sich das $(i+1)$ -te Atom im Intervall anlagert.

*) Zwecks Einschränkung der Rechenzeiten und des Speicherplatzbedarfs wurde unter Berücksichtigung der experimentellen Ergebnisse (s. Abschnitt 2.1) als obere Teilchengröße 10 000 Atome pro Teilchen bzw. $d < 8$ nm berücksichtigt.

Die Simulation der Platinagglomeration mit Hilfe der Gleichungen (2-2)-(2-9) wurden durchgeführt unter dem Betriebssystem BS 3000 auf dem Großrechner SIEMENS 7880 des Rechenzentrums der Universität Bremen; die graphische Darstellung der Ergebnisse erfolgte auf einem Plotter hp 7221C. Das Simulationsprogramm AGGSIM ist in FORTRAN 77 geschrieben (siehe Anhang B).

2.2.3. Ergebnisse der Simulationsrechnungen

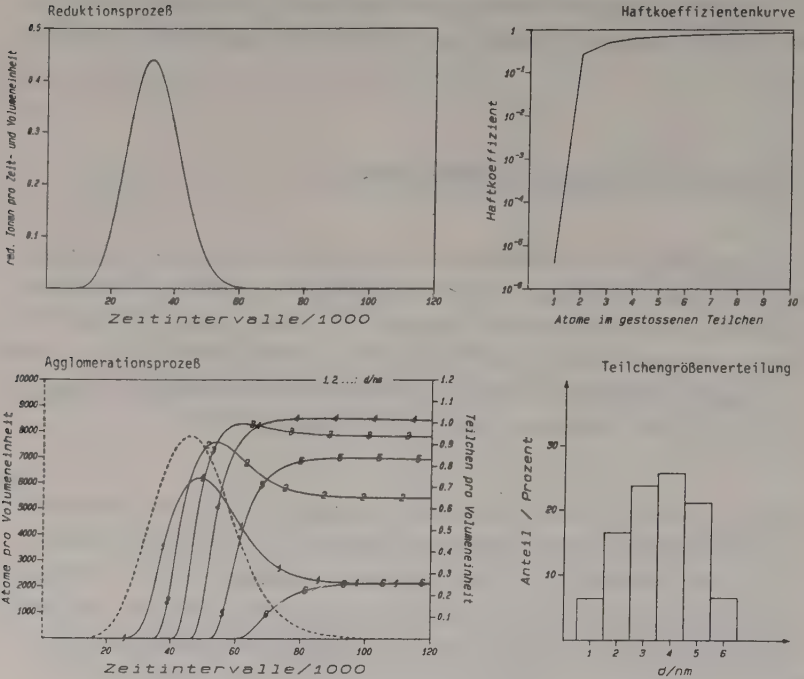
Zwecks Vergleiches mit den elektronenmikroskopisch ermittelten Teilchengrößenverteilungen der Proben sind die Ergebnisse der Simulationsrechnungen ebenfalls im 1 nm-Größenraster dargestellt^{*)}. Dabei werden Teilchen mit einem Durchmesser unter 0,5 nm (weniger als 5 Atome) nicht berücksichtigt, weil diese - sofern sie aufgrund ihres Dampfdruckes überhaupt vorliegen - auch in den TEM-Auswertungen nicht erfaßt werden.

Zunächst wurde die Bildung des größten experimentell für die Platinteilchen ermittelten Größenverteilungsmaximums von 4 nm simuliert, indem ein sehr kleiner Haftkoeffizient für Pt⁰-Atome vorgegeben wurde^{o)}. Dabei wurde - ausgehend von der Beobachtung, daß bei den PtX-Zeolithen schon während der Reduktion (siehe N₂-Desorption) eine Schwarzfärbung als Indiz für metallisches Platin auftritt - das Verhältnis der Reduktions- zur Agglomerationsdauer so gewählt, daß schon während der Reduktion eine deutliche Agglomeration erfolgt. Da bei den Proben mit bevorzugt 4 nm großen Teilchen die experimentellen Befunde auf ein ungehindertes Teilchenwachstum auch über die Superkäfinggröße hinaus hinweisen, hat in dieser Simulationsrechnung der Hemmfaktor für alle Teilchen den Wert 1. Die Ergebnisse dieser Simulationsrechnung sind in der Abbildung 2-10 gezeigt.

*) Die Zahlen der den Agglomerationsprozeß beschreibenden Kurven bezeichnen den Durchmesser der entsprechenden Teilchenspezies in nm.
Da die Teilchen im betrachteten Volumen ein repräsentatives Ensemble darstellen, werden auch nicht-ganzzahlige Werte für die Teilchenzahlen erhalten.

o) Der Verlauf der Haftkoeffizienten-Kurve wurde aus der Vorgabe des Wertes für ein Atom sowie eines weiteren Wertes errechnet.

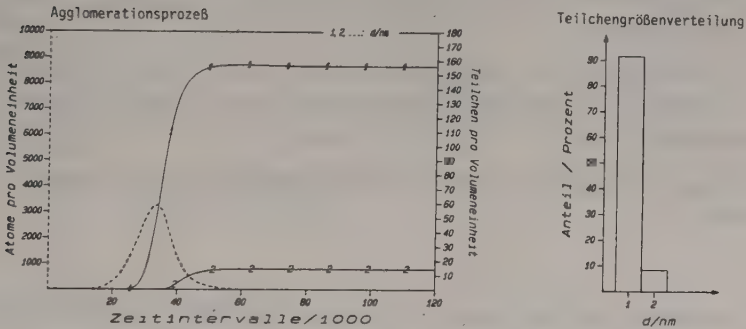
Abbildung 2-10: Simulation der Herausbildung eines Teilchengrößen-Verteilungsmaximums bei 4 nm ($\alpha = 40\%$; $R = 10^{-3}$; $P = 2 \cdot 10^{-3}$; $H_1 = 4 \cdot 10^{-6}$; $H_3 = 0,5$; $C = 8 \cdot 10^{-6}$; $F_1 = 1 \text{ V i}$):



Die Simulation der Bildung einer Platinphase unter Sauerstoff ist in der Abbildung 2-11 gezeigt. Ausgehend von den Parametern der in der Abbildung 2-10 dargestellten Rechnungen wurde simuliert, daß ein bestimmter Anteil des Platins (hier: 10 %) auch nach dem Zerfall der Tetramminkomplexe noch ionisch vorliegt. Für diese Ionen, die von den Pt^0 -Atomen gestoßen werden können, wird ein vergleichsweise hohe Haftkoeffizient angenommen (hier:

0,02).*) Die resultierende Teilchengrößenverteilung mit vorwiegend etwa 1 nm kleinen Teilchen entspricht denen, die nach einer Autoreduktion unter O_2 experimentell gefunden wurden.

Abbildung 2-11: Simulation der Herausbildung einer 1 nm-Teilchenphase unter Sauerstoff durch die Beteiligung von Ionen am Agglomerationsprozeß: Anteil der bei dem Komplexzerfall nicht reduzierten Ionen = 10 %; Haftkoeffizient an diesen Ionen = 0,02; restliche Parameter wie in Abbildung 2-10.



Statt über die Beteiligung von Ionen mit einem relativ hohen Haftkoeffizienten am Agglomerationsprozeß kann die Lage des Größenverteilungsmaximums auch durch die Variation des Haftkoeffizienten der Pt^0 -Atome (vergl. Abschnitt 2.1.3.1: metallspezifischer Parameter) variiert werden.

Die Abhängigkeit der resultierenden Größenverteilung vom Verhältnis der Reduktions- zur Agglomerationsdauer wurde ebenfalls überprüft. Dabei wurde ausgehend von den Parametern der in der Abbildung 2-10 gezeigten Rechnungen der gesamte Platinvorrat im ersten Δt -Intervall zu Pt^0 -Atomen re-

*) Das gleiche Ergebnis wird erhalten, wenn statt der 10 % reduzierter Ionen mit einem Haftkoeffizienten von 0,02 z.B. ein höherer Prozentsatz und ein kleinerer Haftkoeffizient gewählt werden.

duziert (Extremfall einer schnellen Reduktion). Das Ergebnis ist in der Abbildung 2-12a dargestellt: der Vergleich der Teilchengrößenverteilung mit derjenigen aus der Abbildung 2-10 zeigt, daß tatsächlich eine Beschleunigung des Reduktionsprozesses zu einer Erhöhung des Anteiles kleiner Teilchen führt^{*)}.

In der Abbildung 2-12b sind die Ergebnisse der gleichen Rechnungen für einen Austauschgrad von 10 % abgebildet. Der Vergleich mit der Abbildung 2-12a zeigt zweierlei:

- 1) die resultierende Teilchengrößenverteilung ist für beide Austauschgrade annähernd die gleiche; die Teilchenzahl nimmt linear mit dem Austauschgrad zu;
- 2) die Agglomerationsdauer nimmt linear mit steigendem Platingehalt der Proben ab.

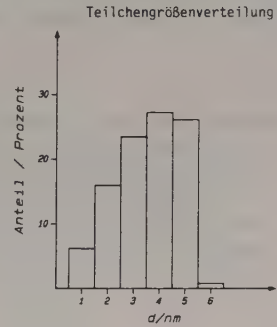
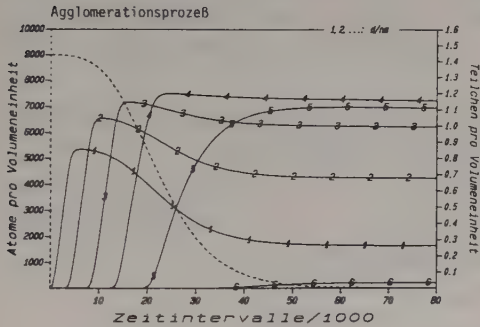
Die Verschiebung der Teilchengrößen zu höheren Werten durch eine Erhöhung der Reduktionsdauer^{°)} und die linear mit dem Platingehalt der Proben wachsenden Agglomerationsgeschwindigkeit haben zusammen zur Konsequenz, daß im Falle einer langen Reaktionsdauer die resultierende Teilchengrößenverteilung mit dem Austauschgrad der Proben variiert: bei einer langen Reaktionsdauer und einem hohen Platingehalt der Proben bilden sich deutlich mehr Teilchen so früh, daß sie infolge der noch längere Zeit nachgelieferten Pt^o-Atome zu hoher Größe wachsen können, als bei einem geringeren Platingehalt der Proben. Dies ist in der Abbildung 2-13 dargestellt.

^{*)} Noch deutlicher ist dies aus dem Vergleich der Verteilungsdiagramme der Abbildungen 2-10 und 2-13a zu erkennen.

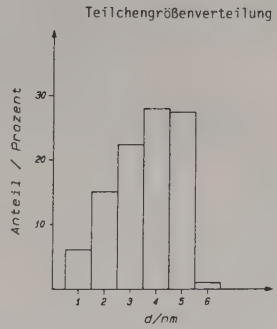
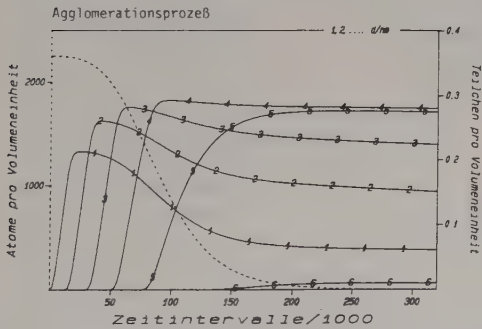
^{°)} entscheidend: Erhöhung des Verhältnisses der Reduktions- zur Agglomerationsdauer.

Abbildung 2-12: Ausgehend von den Parametern der in der Abbildung 2-10 gezeigten Rechnungen: Reduktion des gesamten Platinvorrats im ersten Δt -Intervall.

a) Austauschgrad $\alpha = 40 \%$

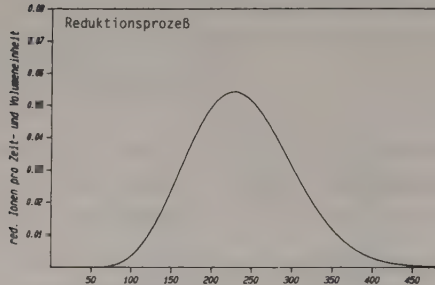


b) Austauschgrad $\alpha = 10 \%$



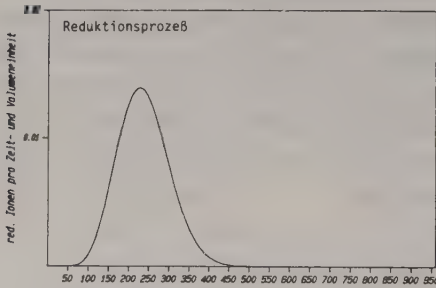
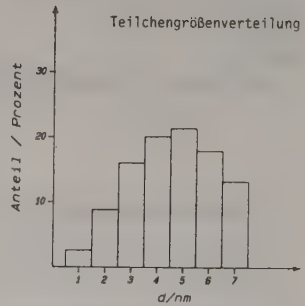
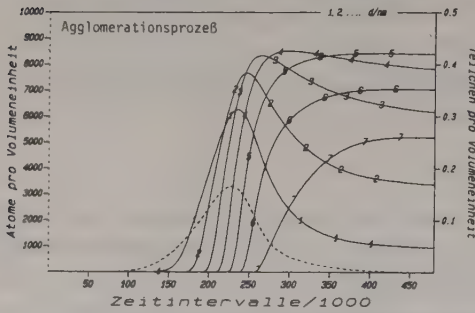
Der Vergleich der Abbildung 2-13a mit der Abbildung 2-12a zeigt noch einmal deutlich, daß mit einem zunehmenden Verhältnis der Reduktions- zur Agglomerationsdauer der Anteil an großen Teilchen ebenfalls zunimmt.

Abbildung 2-13: Abhängigkeit der resultierenden Teilchengrößen-Verteilung vom Platingehalt der Proben bei langer Reduktionsdauer ($R = 6 \cdot 10^{-5}$; $P = 1,6 \cdot 10^{-4}$; restliche Parameter wie in Abbildung 2-10):



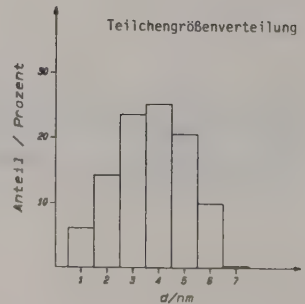
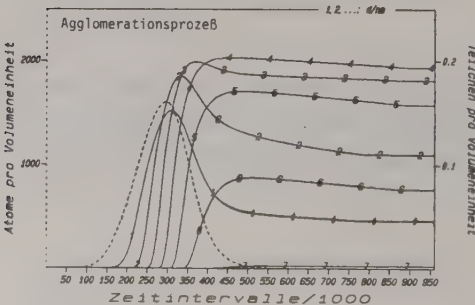
a) Austauschgrad

$$\alpha = 40 \%$$



b) Austauschgrad

$$\alpha = 10 \%$$

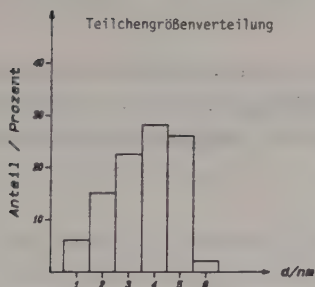


Die Verschiebung der resultierenden Teilchengrößen zu geringeren Werten durch eine Wachstumshemmung beim Überschreiten eines Durchmessers von 1,2 nm wurde ebenfalls simuliert. Die Rechnungen wurden ausgehend von den in der Abbildung 2-10 aufgeführten Parametern mit einem Hemmfaktor von $F = 0,3$ durchgeführt. Zwecks Vergleichbarkeit mit den im Vakuum reduzierten Proben (Teilchen aus Prozeß I; vergl. Abschnitt 2.1.3.2) wurde der Austauschgrad $\alpha = 10\%$ vorgegeben.

Abbildung 2-14: Simulation der Verschiebung der Teilchengrößen zu geringeren Werten infolge einer Hemmung des Teilchenwachstums nach Überschreiten der Superkäfingröße (ausgehend von den in Abbildung 2-10 genannten Parametern):

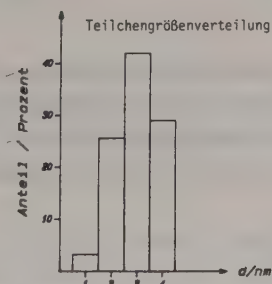
a) ohne Hemmung

$\alpha = 10\%$



b) mit Hemmung ($F_{i>68} = 0,3$)

$\alpha = 10\%$



Das in der Abbildung 2-14a gezeigte Diagramm unterscheidet sich nur unwesentlich von dem in der Abbildung 2-10 gezeigten; eine Abhängigkeit der Teilchengrößenverteilung vom Austauschgrad tritt also (entsprechend den experimentellen Ergebnissen) bei dem gewählten Verhältnis der Reduktions- zur Agglomerationsrate kaum auf.

Weitere Rechnungen zur Untersuchung der Bedeutung der einzelnen Parameter^{*)} ergaben im Einzelnen folgendes:

- Die Form des Reduktionspeaks (z.B. steiler Anstieg und starkes Tailing oder flacher Anstieg und steiler Abfall) beeinflusst nur unwesentlich die Form des Verteilungsdiagramms.
- Der exakte Verlauf der Haftkoeffizientenkurve ist ebenfalls von vernachlässigbarem Einfluß, solange der Haftkoeffizient von einem Atom wesentlich kleiner als der eines Teilchens aus zwei oder mehr Atomen ist (steiler Anstieg der Kurve).
- Eine lineare Abhängigkeit der Stoßhäufigkeit s_i vom Durchmesser d_i der Teilchen führt zu etwas symmetrischeren Verteilungsdiagrammen, ändert aber nichts an den in den Abbildungen 2-10 bis 2-14 enthaltenen Aussagen.^{o)}

Entscheidend für die resultierende Größenverteilung der Teilchen sind also das Verhältnis des Haftkoeffizienten an Atomen (bzw. Ionen und deren Zahl) zu demjenigen an Teilchen, das Verhältnis der Reduktions- zur Agglomerationsdauer und der Hemmfaktor.

^{*)} Die Größe der Volumeneinheit beeinflusst wie der Austauschgrad die Ergebnisse über die Größe des Platinvorrates; sie ändert nichts an den in den Abbildungen 2-10 bis 2-14 enthaltenen Aussagen.

^{o)} Der Agglomerationsprozeß und die resultierende Teilchengrößen-Verteilung sind bis auf die um Faktor 4 unterschiedliche Agglomerationsgeschwindigkeit für $\alpha = 10\%$ und $\alpha = 40\%$ dann exakt die gleichen.

2.2.4 Schlußfolgerungen

Die Ergebnisse der Simulationen zur Platin-Agglomeration stützen die aus den experimentellen Ergebnissen gezogenen Schlußfolgerungen. Insbesondere ist festzustellen:

- Das Verhältnis des Haftkoeffizienten an Atomen (bzw. des Dampfdruckes zweiatomiger Teilchen) zu demjenigen größere Teilchen beeinflußt entscheidend die Lage des Teilchengrößen-Verteilungsmaximums. Möglicherweise liegt hierin ein Grund für die unterschiedliche Lage der Teilchengrößenverteilungsmaxima in Platin-, Palladium- und Nickel-X-Zeolithen; das hieße, das zweiatomige Agglomerate aus Pt° -Atomen einen geringeren Dampfdruck im Vergleich zu größeren Teilchen besitzen müßten als diejenigen aus Pd° -Atomen oder Ni° -Atomen.
- Die Beteiligung von Ionen - mit einem im Vergleich zu Atomen höheren Haftkoeffizienten - am Stoßprozeß führt zur Bildung sehr vieler und sehr kleiner Teilchen. Dies entspricht z.B. den im Falle einer Auto-reduktion unter Sauerstoff gemachten Beobachtungen.
- Durch eine lange Reduktionsdauer wird die Bildung großer Teilchen gefördert. Bei der Realisierung einer langen Reduktionsdauer über eine entsprechend geringe Aufheizrate ist allerdings zu beachten, daß eine bessere Entwässerung der Proben vor der Reduktion des Platins vor allem bei hohem Platingehalt der Proben zu kleineren Teilchen führt (vergl. Abschnitt 2.1.3). Damit würden sich die beiden entgegengesetzten Effekte - die Bildung großer Teilchen durch eine lange Reduktionsdauer und die Bildung kleiner Teilchen durch eine gute Entwässerung der Proben - im Ergebnis gegenseitig überlagern.
- Der Einfluß einer Wachstumshemmung beim Überschreiten der Teilchengröße von 1,2 nm wurde erwartungsgemäß ebenfalls bestätigt: sie führt zu einer Verschiebung des Größenverteilungsmaximums zu geringeren Werten.

Die experimentelle Überprüfung, inwieweit (entsprechend den Simulationsergebnissen) die Agglomerationsgeschwindigkeit des Platins in PtX-Zeolithen tatsächlich mit steigendem Platingehalt der Proben abnimmt, steht noch aus. Sie ist z.B. möglich, indem bei zwei PtX-Zeolithe unterschiedlichen Austauschgrades nach einer bestimmten Reduktionszeit (z.B. beim Erreichen des N_2 -Desorptionsmaximums) die Reduktion plötzlich abgebrochen und die Platindispersion verglichen wird.*)

*) Die Reduktionsbedingungen sollten so gewählt werden, daß sich bei vollständiger Agglomeration des Platins in beiden Proben große Platinteilchen und die gleichen Größenverteilungen ergeben. Dies ist z.B. der Fall bei der Autoreduktion unter Schutzgas im Festbettreaktor (siehe Abschnitt 2.1.2.1).

3. Die Zeolithmatrix nach der Metallphasenbildung

3.1 Experimentelle Vorbemerkungen

Zur Überprüfung der globalen Kristallinität des Zeolithgitters wurden von den Proben Debye Scherrer-Filme angefertigt ($\text{Cu}_{K\alpha}$; $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) und anschließend mit einem Mikrospektralphotometer gescannt [Exn 78]. Beim Einfüllen in die Debye Scherrer-Röhrchen hatten die Proben zwischen 10 und 30 min Luftkontakt.

Die während der Reduktion des Platin gebildeten Brönstedzentren [DaB 73, Exn 82a] zersetzen sich bei einer thermischen Behandlung der Proben (Dehydroxylierung [Uyt 65]; im Vakuum geschieht dies unter Wasserbildung oberhalb von 500°C [Mar 80]. Wegen der damit verbundenen Wasserdesorption konnte mit Hilfe der TDS überprüft werden, ob die Proben nach den verschiedenen thermischen Behandlungen^{*)} noch Brönstedzentren enthielten.

Die TDS-Messungen wurden nach dem oben beschriebenen Standardverfahren durchgeführt: nach Einschleusen in das Hochvakuum (Restgasdruck 10^{-3} mPa) ca. 16-stündige Entgasung bei Raumtemperatur und anschließend lineares Aufheizen mit $5^\circ/\text{min}$. In einigen Fällen, in denen andere Heizraten gewählt wurden, ist dies angegeben.

Die Probenmenge betrug bei den an Luft eingeschleusten Proben $7 \pm 1 \text{ mg}$ und bei den unter Schutzgas abgefüllten Proben 5-10 mg (siehe Abschnitt 1.3).

Aus Darstellungsgründen wurden die Spektren in den verschiedenen Abbildungen z.T. unterschiedlich verstärkt; quantitative Vergleiche zwischen den Spektren verschiedener Abbildungen sind daher nur dort möglich, wo dies angegeben ist.

^{*)} Die Vorbehandlungs-Bedingungen sind im Text angegeben. Im Rahmen der Messungen zum Einfluß des Entwässerungsgrades zur Reduktionszeit auf die Zeolithmatrix wurden einige weitere Reduktionen durchgeführt, die nicht in der Tabelle 2-2 (Untersuchungen zur Metallphasenbildung) enthalten sind.

3.2 Thermische Desorptions-Spektroskopie (TDS)

3.2.1 Ergebnisse

Bei linearem Aufheizen unreduzierter Zeolithe nach 16-stündiger Entgasung im Hochvakuum tritt in der TDS nur noch eine geringfügige Desorption physisorbierten Wassers bei ca. 60°C auf. Danach ist während der Autoreduktion bis etwa 450°C eine sehr schwache und weitgehend konstante Wasserdesorption zu beobachten (Abbildung 3-1)^{*)}. Erst anschließend findet zwischen etwa 500 und 600°C austauschgradabhängig eine ausgeprägte Wasserdesorption statt, die auf der Zersetzung der während der Autoreduktion der Platinionen gebildeten Brönstedzentren beruht (s.o.). Mit steigendem Austauschgrad der Proben erfolgt diese Wasserdesorption bei geringeren Temperaturen (bei gleicher Heizrate) und in verstärktem Ausmaß.

Im Wirbelbett bei 410°C unter Argon (6 l/h; Normaldruck) autoreduzierte Proben zeigen annähernd die gleiche Wasserdesorption wie die Proben, die im Vakuum (z.B. während der TDS) autoreduziert wurden: zwischen 500 und 600°C findet auch hier austauschgradabhängig eine Wasserdesorption infolge einer Brönstedzentren-Zersetzung statt. In der Abbildung 3-2 ist zum Vergleich mit den während der TDS autoreduzierten Proben das Wasserdesorptionsprogramm zweier PtX-Zeolithe gezeigt, die nach der Autoreduktion im Wirbelbett (6 l/h Ar; 5°/min; 410°C; 2 h) und einer Lagerung an Luft ebenfalls 16 Stunden im Hochvakuum entgast und anschließend mit 5°/min auf 620°C aufgeheizt wurden.

*) Die Wasserdesorption im Bereich 100-400°C in der Abbildung 3-1 erfolgt im Zusammenhang mit der Autoreduktion des Platins; auf sie wurde in Abschnitt 2.1.3.2 eingegangen. Nach der Reduktion (Abbildung 3-2) tritt in diesem Bereich keine Wasserdesorption mehr auf.

Abbildung 3-1: Wasserdesorption unreduzierter (luftgelagerter) PtX-Zeolithe bei linearem Aufheizen mit 5°/min (→ Autoreduktion) nach 16 Stunden Entgasung im Hochvakuum. (vergl. Abbildung 2-5)

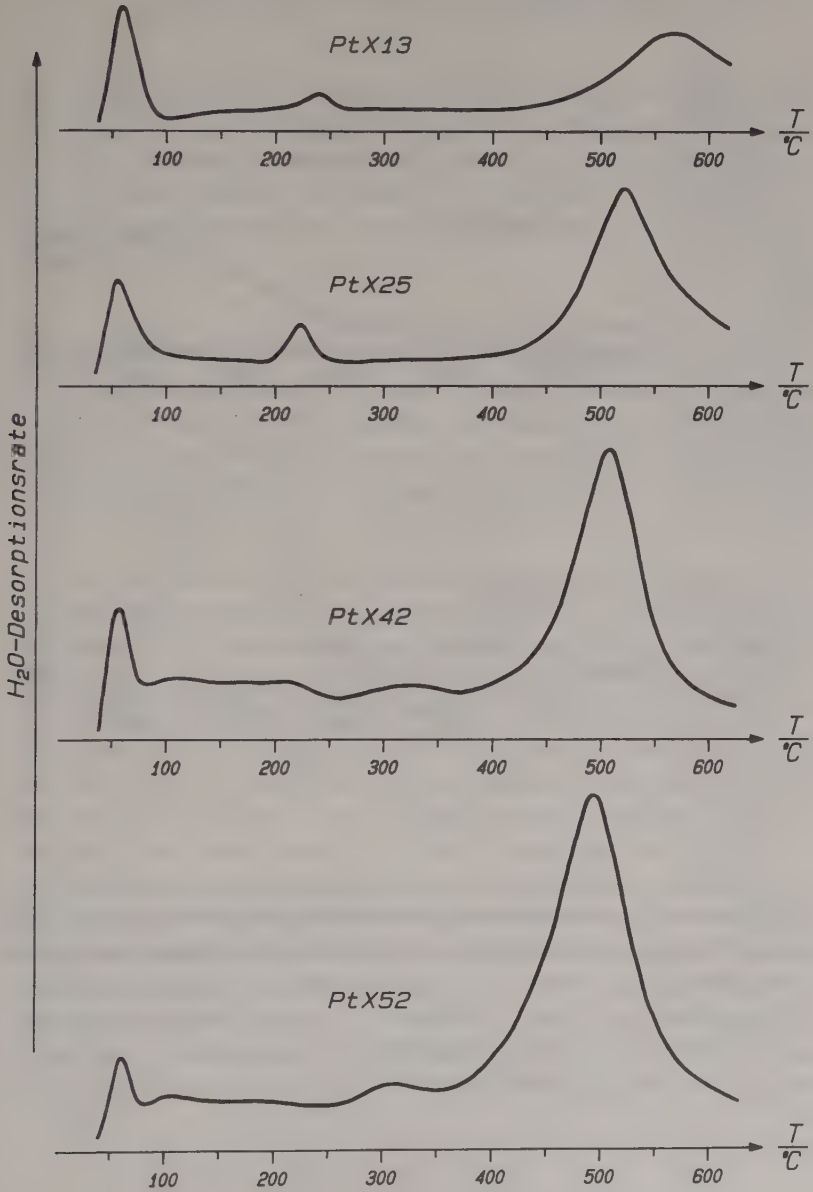
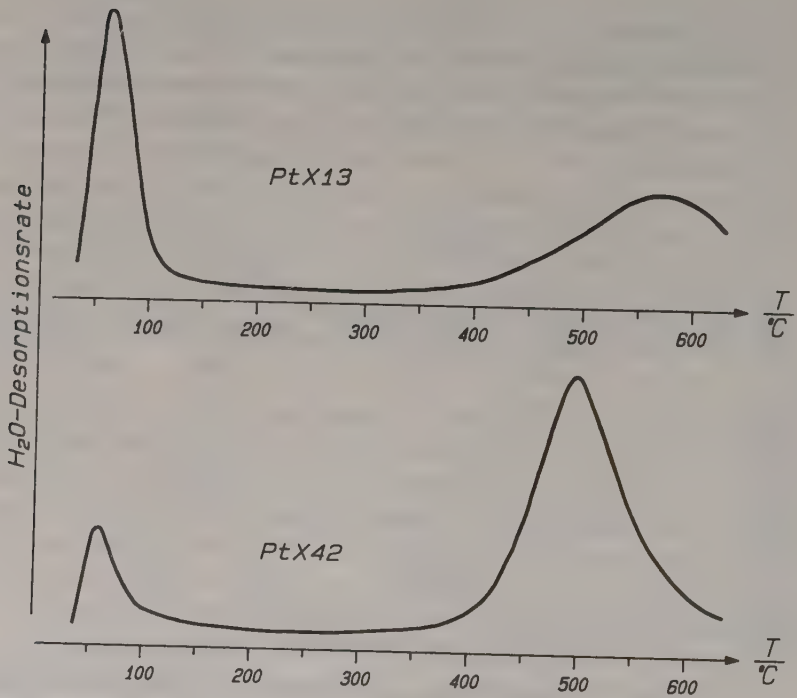


Abbildung 3-2: Wasserdesorption von im Wirbelbett (100 mg/2 cm³) unter Normaldruck autoreduzierten PtX-Zeolithen (6 l/h Ar; 5°/min; 410°C; 2 h) bei linearem Aufheizen mit 5°/min nach 16 Stunden Entgasung im Hochvakuum.



Nach der Zersetzung der Brönstedzentren weisen die Proben ein völlig anderes Wasserdesorptionsverhalten auf: läßt man die im Vakuum oder Wirbelbett autoreduzierten Proben nach der Entfernung der Brönstedzentren bei Raumtemperatur erneut Wasser aufnehmen, so weist der Wasserdesorptionspeak bei 60°C in der anschließenden TDS ein ausgeprägtes Tailing auf; ein Wasserpeak im Bereich 500-600°C tritt in den Spektren erwartungsgemäß

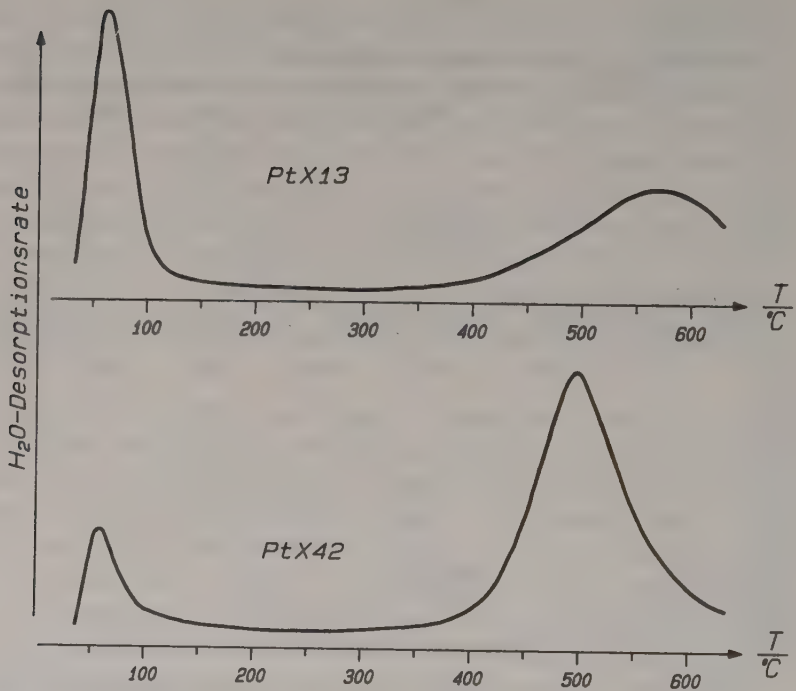
nicht mehr auf. Die Abbildung 3-3a zeigt z.B. das Desorptogramm einer Probe, die nach der TDS (Abbildung 3-1) und anschließender Wasseraufnahme bei Raumtemperatur erneut mittels der TDS vermessen wurde.

Im Festbett reduzierte und anschließend an Luft gelagerte Proben zeigen das gleiche Wasserdesorptionsverhalten wie die dehydroxylierten Proben; sie sind also bereits dehydroxyliert. Beispiele hierfür sind in Abbildung 3-3b und c gezeigt. Die Kurven in der Abbildung 3-3b zeigen exemplarisch, daß mit steigendem Austauschgrad der Proben das Tailing immer ausgeprägter wird.

Wenn die reduzierten, dehydroxylierten und gewässerten Proben vor der TDS im Wirbelbett bei 300°C vorbehandelt und unter Schutzgas ins Vakuum geschleust werden, zeigen sie anstelle der einstufigen Wasserdesorption mit Tailing eine zweistufige Desorption des Wassers: statt des Tailings im ersten Peak bei 60°C tritt ein zweiter Peak zwischen 300 und 400°C auf (Abbildung 3-4).

Läßt man die Proben jedoch nach der Wirbelbettbehandlung erneut längere Zeit bei Raumtemperatur Wasser aufnehmen, zeigen sie in der anschließenden TDS wieder das gleiche Wasserdesorptionsspektrum (mit nur einem Peak und starkem Tailing) wie ohne Wirbelbettvorbehandlung bei 300°C (Abbildung 3-5). Nehmen die Proben nach der Vorbehandlung nur kurze Zeit Wasser auf (Luftkontakt beim Einschleusen), tritt im Wasserdesorptionsspektrum sowohl das Tailing im ersten Peak als auch der Peak zwischen 300 und 400°C auf. Je länger die Proben nach der Vorbehandlung im Wirbelbett Wasser aufnehmen, desto ausgeprägter ist in der folgenden TDS das Tailing im ersten Wasserpeak und desto weniger hebt der zweite Peak sich von dem Tailing ab; gleichzeitig verschiebt sich das Maximum des zweiten Peaks zu geringeren Temperaturen und liegt bei den sich kaum noch aus dem Tailing abhebenden Peaks bei etwa 300°C.

Abbildung 3-2: Wasserdesorption von im Wirbelbett ($100 \text{ mg}/2 \text{ cm}^3$) unter Normaldruck autoreduzierten PtX-Zeolithen (6 l/h Ar ; $5^\circ/\text{min}$; 410°C ; 2 h) bei linearem Aufheizen mit $5^\circ/\text{min}$ nach 16 Stunden Entgasung im Hochvakuum.



Nach der Zersetzung der Brönstedzentren weisen die Proben ein völlig anderes Wasserdesorptionsverhalten auf: läßt man die im Vakuum oder Wirbelbett autoreduzierten Proben nach der Entfernung der Brönstedzentren bei Raumtemperatur erneut Wasser aufnehmen, so weist der Wasserdesorptionspeak bei 60°C in der anschließenden TDS ein ausgeprägtes Tailing auf; ein Wasserpeak im Bereich $500\text{--}600^\circ\text{C}$ tritt in den Spektren erwartungsgemäß

nicht mehr auf. Die Abbildung 3-3a zeigt z.B. das Desorptogramm einer Probe, die nach der TDS (Abbildung 3-1) und anschließender Wasseraufnahme bei Raumtemperatur erneut mittels der TDS vermessen wurde.

Im Festbett reduzierte und anschließend an Luft gelagerte Proben zeigen das gleiche Wasserdesorptionsverhalten wie die dehydroxylierten Proben; sie sind also bereits dehydroxyliert. Beispiele hierfür sind in Abbildung 3-3b und c gezeigt. Die Kurven in der Abbildung 3-3b zeigen exemplarisch, daß mit steigendem Austauschgrad der Proben das Tailing immer ausgeprägter wird.

Wenn die reduzierten, dehydroxylierten und gewässerten Proben vor der TDS im Wirbelbett bei 300°C vorbehandelt und unter Schutzgas ins Vakuum geschleust werden, zeigen sie anstelle der einstufigen Wasserdesorption mit Tailing eine zweistufige Desorption des Wassers: statt des Tailings im ersten Peak bei 60°C tritt ein zweiter Peak zwischen 300 und 400°C auf (Abbildung 3-4).

Läßt man die Proben jedoch nach der Wirbelbettbehandlung erneut längere Zeit bei Raumtemperatur Wasser aufnehmen, zeigen sie in der anschließenden TDS wieder das gleiche Wasserdesorptionsspektrum (mit nur einem Peak und starkem Tailing) wie ohne Wirbelbettvorbehandlung bei 300°C (Abbildung 3-5). Nehmen die Proben nach der Vorbehandlung nur kurze Zeit Wasser auf (Luftkontakt beim Einschleusen), tritt im Wasserdesorptionsspektrum sowohl das Tailing im ersten Peak als auch der Peak zwischen 300 und 400°C auf. Je länger die Proben nach der Vorbehandlung im Wirbelbett Wasser aufnehmen, desto ausgeprägter ist in der folgenden TDS das Tailing im ersten Wasserpeak und desto weniger hebt der zweite Peak sich von dem Tailing ab; gleichzeitig verschiebt sich das Maximum des zweiten Peaks zu geringeren Temperaturen und liegt bei den sich kaum noch aus dem Tailing abhebenden Peaks bei etwa 300°C.

Abbildung 3-3: Wasserdesorption reduzierter PtX-Zeolithe bei linearem Aufheizen mit 5°/min nach 16 Stunden Entgasung im Hochvakuum (7 ± 1 mg).

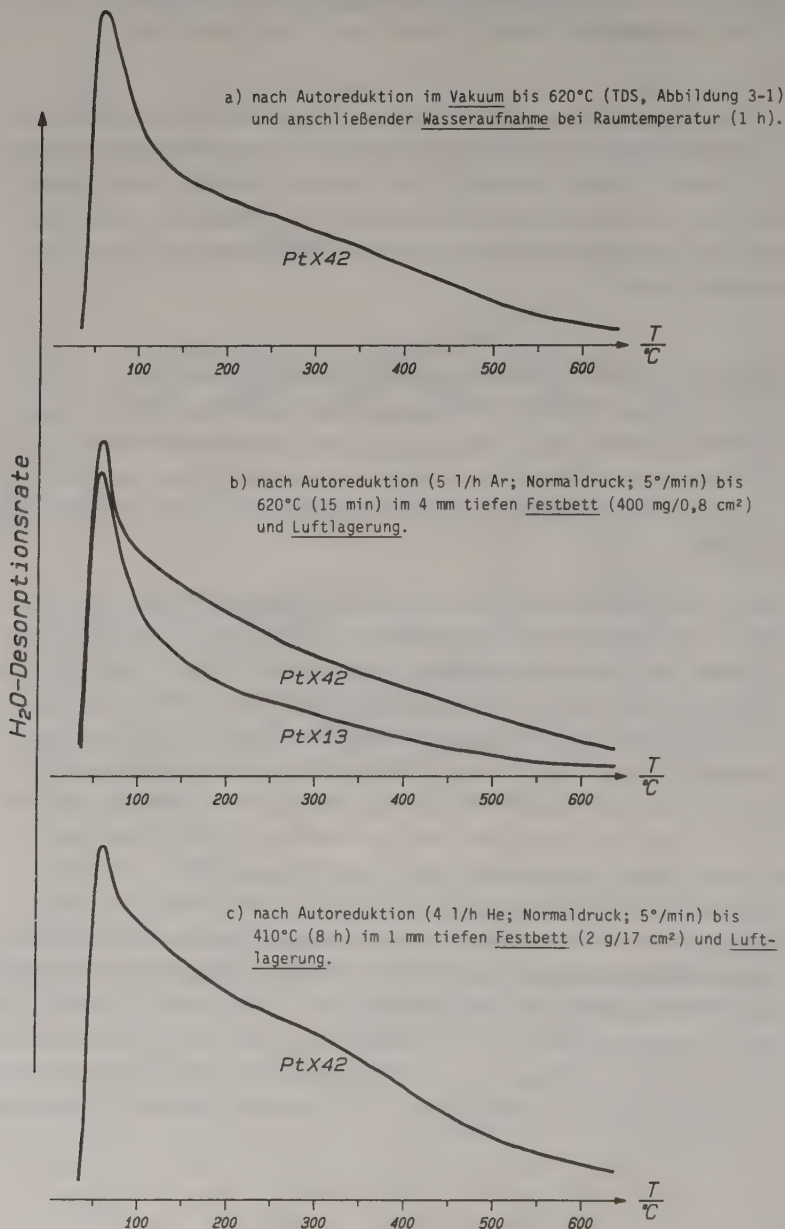


Abbildung 3-4: Wasserdesorptionsspektren im Festbett (2 g/17 cm^2) reduzierter PtX42-Proben (4 l/h O_2 ; Normaldruck; $5^\circ/\text{min}$; 410°C ; 5 h + H_2 ; 3 h) nach Luftlagerung und anschließender Vorbehandlung bei 300°C im Wirbelbett (5-10 mg). Aufheizrate: $5^\circ/\text{min}$ nach 16 Stunden Entgasung im Hochvakuum.

Wirbelbett-Vorbehandlung (20 mg/2 cm^3):

- Ar; 300°C ; 3 h - Schleusung unter Schutzgas
- - - CO -Hydrierung; 300°C ; 5 h - Schleusung unter Schutzgas
- $\text{Ar}_{\text{H}_2\text{O}^*}$; 300°C ; 3 h - an Luft geschleust

*) Ar -Strom bei Raumtemperatur durch Bidest- H_2O geleitet.

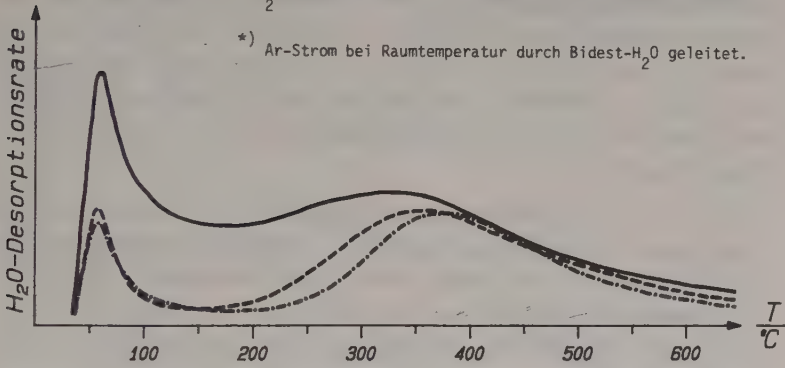
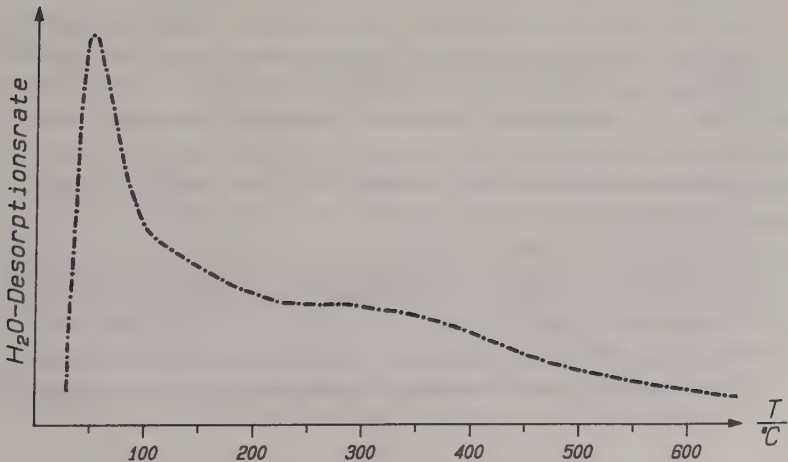


Abbildung 3-5: Wasserdesorptionsspektrum des im Festbett reduzierten und bei 300°C im Wirbelbett unter Argon vorbehandelten PtX42 (vergl. Abbildung 3-4) nach Luftlagerung ($7 \pm 1 \text{ mg}$).



Die Abhängigkeit des Auftretens dieses zweiten Wasserpeaks vom Wassergehalt der Proben zeigt sich auch beim Vergleich der Wasserdesorptionskurven nach unterschiedlichen Entwässerungsbedingungen während der Wirbelbettvorbehandlung und Schleusung unter Schutzgas (keine Wasseraufnahme); dies wird z.B. aus der Abbildung 3-4 ersichtlich.

Die in den Abbildungen 3-3 bis 3-5 gezeigten Spektren sind wegen der unterschiedlichen Probenmengen (siehe Abschnitt 1.3) bezüglich der desorbierten Wassermengen nur bedingt vergleichbar. Einen genaueren Vergleich der desorbierten Wassermengen im Falle der einstufigen Desorption mit Tailing einerseits (Abbildung 3-3 und 3-5) und der zweistufigen Desorption ohne Tailing andererseits (Abbildung 3-4) erlauben lediglich folgende Messungen:

- Abbildung 3-6 zeigt Wasserdesorptionskurven des im Festbett (2 g/17 cm^2) unter Sauerstoff autoreduzierten (4 l/h O_2 ; Normaldruck; $5^\circ/\text{min}$; 410°C ; $5 \text{ h} + \text{H}_2$; 3 h) und an Luft gelagerten $\text{PtX42}^{*)}$ nach einer Normierung anhand der Sauerstoffdesorption^{o)}: das einstufige Desorptogramm der Probe nach Luftlagerung (a) und das zweistufige Desorptogramm nach der Vorbehandlung der Probe bei 300°C unter Argon im Wirbelbett (b) wurden derart nachverstärkt, daß die Sauerstoffdesorptionskurven optimal zur Deckung kamen. Dieser Normierung liegt die Annahme zugrunde, daß bei der 300°C -Behandlung unter Argon nur unwesentlich Sauerstoff desorbiert wurde, daß also die Sauerstoffdesorption in der TDS als "innerer Standard" zu verwenden ist.^{#)}

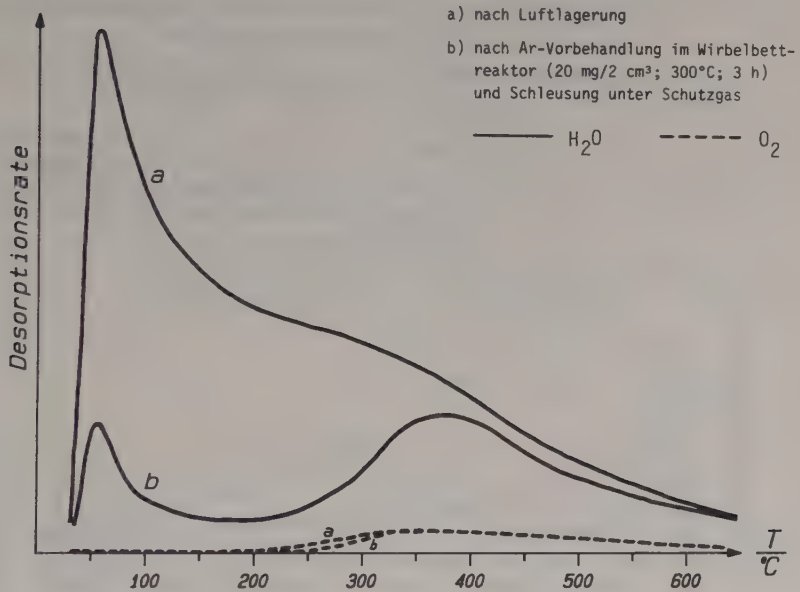
Dies zeigt, daß mit zunehmendem Tailing im Wasserdesorptionsspektrum die insgesamt desorbierte Wassermenge ebenfalls wächst und daß der Peak zwischen 300 und 400°C im Tailing "verschwindet".

^{*)} Diese Probe enthält vorwiegend 4 nm große Platinteilchen im Zeolithinneren (vergl. Abschnitt 2.1.2.1).

^{o)} Die Platinteilchen reduzierter PtX-Zeolithe chemisorbieren bei Luftlagerung Sauerstoff. Die O_2 -Desorption tritt auch bei nicht unter O_2 autoreduzierten Proben auf (siehe Abschnitt 4.2).

^{#)} Ginge man doch von einer wesentlichen O_2 -Desorption während der Wirbelbettvorbehandlung aus, würde der aus der Abbildung 3-6 ersichtliche Unterschied in den desorbierten Wassermengen der Spektren a und b noch größer.

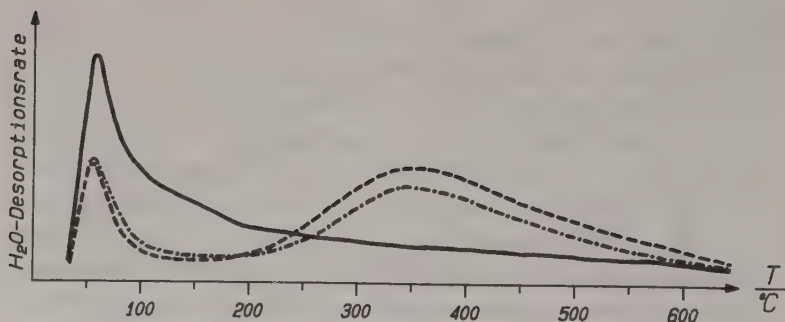
Abbildung 3-6: Wasserdesorptionsspektrum eines im Festbett ($2 \text{ g}/17 \text{ cm}^2$) unter Normaldruck autoreduzierten PtX42 (4 l/h O_2 ; $5^\circ/\text{min}$; 410°C ; $5 \text{ h} + \text{H}_2$; 3 h) nach Normierung anhand der Sauerstoffdesorption (Nachverstärkung bis zur optimalen Decken der O_2 -Desorptionskurven). Aufheizrate = $5^\circ/\text{min}$ nach 16 Stunden Entgasung im Hochvakuum.



- Abbildung 3-7 zeigt die Wasserdesorptions-Spektren ein und derselben Charge (konstante Probenmenge) des obengenannten autoreduzierten, dehydroxylierten PtX42 nach verschiedenen Behandlungsstufen: 1) nach einer CO-Hydrierung bei 300°C (5 h) im Wirbelbett und Schleusung unter Schutzgas (s.a. Abbildung 3-4), 2) nach einer sich an die TDS anschließenden, erneuten Wasseraufnahme bei Raumtemperatur (30 min) und 3) nach einer sich an die zweite TDS anschließenden, erneuten CO-Hydrierung im Wirbelbettreaktor (300°C ; 4 h). Zwischen der zweiten TDS und der letzten CO-Hydrierung hatte die Probe ca. 1 Stunde Luftkontakt ($\rightarrow$ Wasseraufnahme); nach dieser CO-Hydrierung wurde sie unter Schutzgas für die

Abbildung 3-7: Wasserdesorptionsspektren eines im Festbett (2 g/17 cm^2) unter Normaldruck autoreduzierten PtX42 (4 l/h O_2 ; $5^\circ/\text{min}$; 410°C ; $5 \text{ h} + \text{H}_2$; 3 h) bei konstanter Probenmenge und konstanter Empfindlichkeit des Massenspektrometers. Die Probe wurde vor jeder Messung erneut 16 Stunden im Hochvakuum entgast; die Heizrate betrug $5^\circ/\text{min}$.

- nach CO-Hydrierung bei 300°C (5 h) im Wirbelbett (20 mg/2 cm^3) und Schleusung unter Schutzgas
- nach der sich an die erste Messung anschließenden Wässerung (30 min über Wasser bei Raumtemperatur) in der Schleusenbox
- · - · - · nach der sich an die zweite Messung anschließenden erneuten CO-Hydrierung bei 300°C (4 h) im Wirbelbett (ca. 10 mg/2 cm^3) und Schutzgasschleusung. Die Probe hatte nach der zweiten Messung längere Zeit Luftkontakt ($\rightarrow$ Umfüllen in den Wirbelbettreaktor).



dritte TDS eingeschleust. Vor jeder Messung wurde die Probe wie üblich 16 Stunden entgast und die Messungen wurden mit konstanter Probenmenge und konstanter Empfindlichkeit des Massenspektrometers durchgeführt.

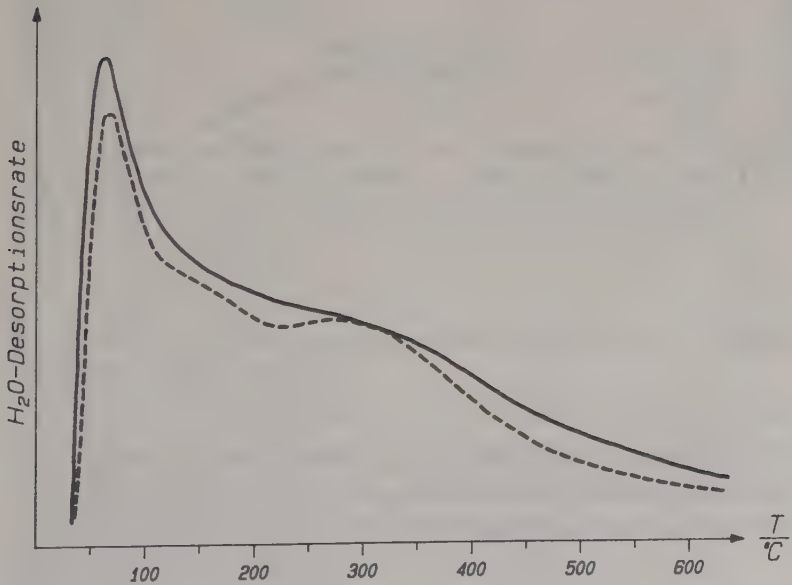
Aus dem Vergleich mit der Abbildung 3-6 ist ersichtlich, daß nach der nur 30-minütigen Wässerung (über Bidest- H_2O in der Schutzgasbox) bei Raumtemperatur das Tailing noch nicht voll ausgeprägt ist; die Aufnahme des in Form des Tailings desorbierten Wassers erfordert also einen längeren Zeitraum.

Heizt man eine Probe, deren Wasserdesorption weitgehend einstufig und mit Tailing erfolgt, mit einer geringeren Heizrate in der TDS auf, so hebt sich die zweite Desorptionsstufe bei etwa 300°C deutlicher aus dem Tailing ab. In der Abbildung 3-8 ist dies am Beispiel zweier Desorptogramme eines reduzierten und dehydroxylierten PtX42 gezeigt.

Abbildung 3-8: Wasserdesorptionsspektren eines im Festbett (2 g/17 cm²) unter Normaldruck autoreduzierten PtX42 (4 l/h O₂; 5°/min; 410°C; 5 h + H₂; 3 h) nach Luftlagerung bei verschiedenen Aufheizraten in der TDS (nach 16-stündiger Entgasung im Hochvakuum).

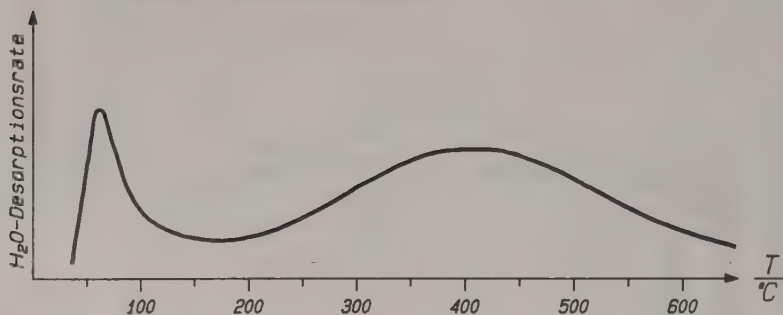
Wegen der unterschiedlichen Zeitachsen wurde das Spektrum bei einer Heizrate von 2°/min mit dem Faktor 2,5 multipliziert, um so einen Vergleich der desorbierten Wassermengen zu vereinfachen.

- Desorptionsrate bei 5°/min
- - - Desorptionsrate • 2,5 bei 2°/min



In der Abbildung 3-9 wird erneut ein zweistufiges Desorptogramm eines luftgelagerten, reduzierten PtX42 nach einer CO-Hydrierung bei 300°C (Wirbelbett) und Schutzgasschleusung gezeigt. Im Gegensatz zu den bisher genannten Proben mit einem solchen Wasserdesorptionsverhalten wurde diese Probe vor der Wirbelbettbehandlung allerdings nicht dehydroxyliert: wie aus der Abbildung 3-2 ersichtlich ist, besaß diese im Wirbelbett reduzierte Probe ihre Brönstedzentren noch nach der Reduktion des Platins. Dies bedeutet, daß während der CO-Hydrierung ($\rightarrow$ Wasserbildung) bei 300°C im Wirbelbett (3 h) eine Zersetzung der Brönstedzentren stattgefunden hat.

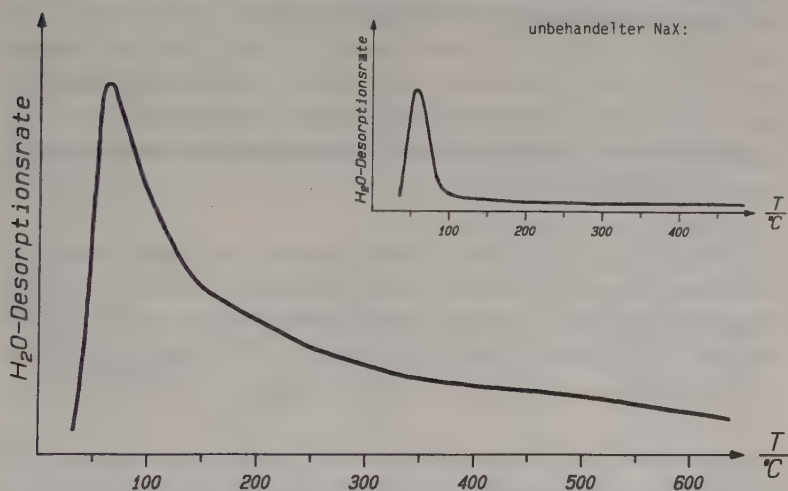
Abbildung 3-9: Wasserdesorptionsspektrum eines autoreduzierten PtX42 mit Brönstedzentren (vergl. Abbildung 3-2) nach CO-Hydrierung bei 300°C (3 h) im Wirbelbett (20 mg/2 cm³) und Schleusung unter Schutzgas. Aufheizrate = 5°/min nach 16-stündiger Entgasung im Hochvakuum.



Das Tailing im Wasserdesorptionsspektrum tritt nicht nur bei reduzierten und dehydroxylierten Platinzeolithen auf. Auch das Wasser-Desorptogramm eines NaX-Zeolithen weist dieses Tailing auf, wenn die Probe vor der TDS unter "steaming"-Bedingungen ($\rightarrow$ Dealuminierung [Ker 69, Pou 73]) behandelt

wurde. Wie in der Abbildung 3-10 zu erkennen ist, ist das Tailing hier allerdings deutlich geringer als bei einem PtX42 (z.B. Abbildung 3-8).

Abbildung 3-10: Wasserdesorptionsspektrum eines NaX-Zeolithen nach steaming-Behandlung (420°C über 4 Stunden im ca. 2 cm tiefen Festbett unter Wasserrückführung /Tropfwasser). Die Messung erfolgte nach 16 Stunden Entgasung im Hochvakuum mit 5°/min.
Das Desorptionsspektrum eines unbehandelten NaX-Zeolithen ist zum Vergleich ebenfalls abgebildet.



Die wesentlichen Aussagen der Wasserdesorptionskurven sind im folgenden noch einmal zusammengefaßt:

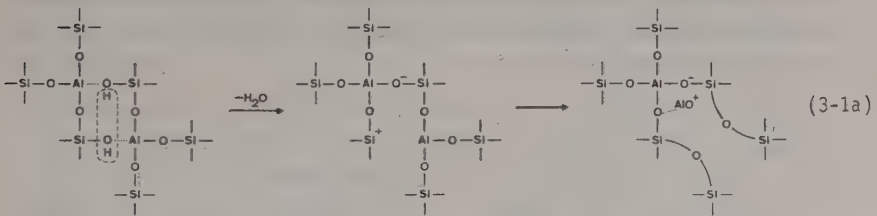
- die Zersetzung der (z.B. während der Metallreduktion gebildeten) Brönstedzentren erfolgt im Vakuum unter Wasserdesorption austauschgradabhängig im Bereich 500-600°C; mit steigendem Austauschgrad nimmt diese Wasserdesorption zu und das Desorptionsmaximum liegt bei geringeren Temperaturen (Abbildung 3-1).

- bei ungenügender Entwässerung der Proben geschieht die Zersetzung der Brönstedzentren schon ab 300°C; z.B. bei einer Autoreduktion im Festbett oder bei einer CO-Hydrierung (→ Wasserbildung) im Wirbelbett (Abbildung 3-1 bzw. 3-9).
- Bei Proben, die nach der Dehydroxylierung längere Zeit bei Raumtemperatur Wasser aufgenommen haben, weist der 60°C-Wasserpeak in der TDS ein ausgesprochen starkes Tailing auf. Dieser Effekt nimmt mit steigendem Austauschgrad der Proben zu (Abbildung 3-3).
- Das Tailing im 60°C-Wasserpeak tritt auch bei einem NaX-Zeolithen auf, wenn dieser vorher unter steaming-Bedingungen dealuminiert (s.o.) und anschließend an Luft gelagert wurde (→ Wasseraufnahme bei Raumtemperatur; s. Abbildung 3-10).
- Die Aufnahme bzw. Bildung der in Form eines Tailings wieder desorbierenden Wasserspezies geschieht relativ langsam; nach 30 min bei Raumtemperatur über Wasser ist die maximale Speicherkapazität der Proben für diese Wasserspezies noch nicht erreicht, wie aus dem Vergleich der in den Abbildungen 3-6 und 3-7 gezeigten Spektren hervorgeht.
- Eine Entfernung der in Form eines Tailings desorbierenden Wasserspezies ist bei 300°C im Wirbelbett auch nach mehreren Stunden nicht vollständig zu erreichen: abhängig vom Entwässerungsgrad desorbieren in der TDS - außer physisorbierten Spezies ohne Tailing bei 60°C - oberhalb der Vorbehandlungstemperatur noch erhebliche Reste der in Form des Tailings abgegebenen Wasserspezies. Dies führt zu einem zweiten Wasserpeak im Bereich 300-400°C; je besser im Wirbelbett entwässert wurde, desto geringer ist das Tailing und desto ausgeprägter und bei desto höheren Temperaturen erscheint der Restwasserpeak (Abbildung 3-4).
Auch nach der Wirbelbett-Entwässerung ist zu beobachten, daß die Wiederaufnahme bzw. -Bildung der im Tailing desorbierenden Spezies einen längeren Zeitraum erfordert (Abbildung 3-4 und 3-5).
- Bei geringer Heizrate in der TDS hebt sich der zweite Peak deutlicher aus dem Tailing ab (Abbildung 3-8).

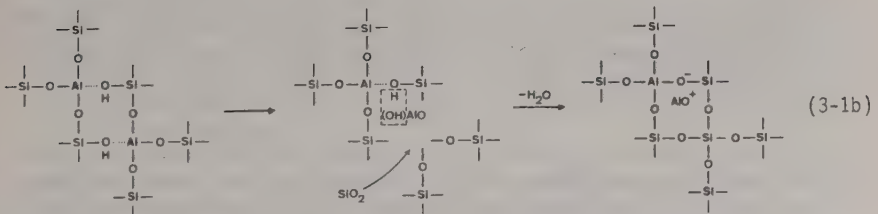
3.2.2 Interpretation

Nach der Reduktion des Platins erfolgt der Ladungsausgleich im Zeolithgitter durch Protonen, d.h. es liegen pro reduziertem Pt^{2+} -Ion zwei Brönstedzentren vor. [DaB 73, Exn 82a]. Die Zersetzung dieser Brönstedzentren (Dehydroxylierung) führt zu dreifach-koodinierten Siliziumatomen im Gitter ("true Lewis sites") [Uyt 65]. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß diese wahrscheinlich nur ein Übergangsstadium darstellen, und daß die Dehydroxylierung zu einem Herauslösen von Aluminium aus den Gitterpositionen führt [Jac 79, Küh 73]; es entstehen AlO^+ -Kationen, die als Lewis-Säurezentren wirken^{*)}.

Zusammenfassend läßt sich also für die Zersetzung der Brönstedzentren im Vakuum (während der TDS zwischen 500 und 600°C) formulieren:



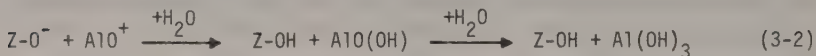
Unter der Berücksichtigung von Ergebnissen, die auf einen Einbau von SiO_2 (z.B. amorphe SiO_2 -Einschlüsse) in die beim Herauslösen des Aluminiums entstehenden Gitterfehlstellen hinweisen [z.B.: Gal 74], läßt sich auch formulieren [Mar 80]:



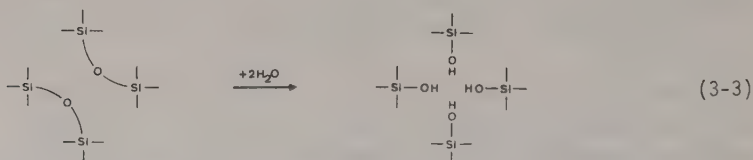
*) Als "true Lewis sites" werden heute allgemein Aluminium-haltige Kationen auf Kationenpositionen des Zeolithgitters bezeichnet [Schw 82 und die dort zitierte Literatur].

In beiden Fällen ist die Dehydroxylierung der PtX-Zeolithe mit einer Herauslösung von Aluminiumatomen aus dem Gitter (Dealuminierung) und mit einer Bildung von AlO^+ -Kationen verbunden; es ist also davon auszugehen, daß die Proben nach der TDS dealuminiert sind und AlO^+ -Kationen enthalten.*)

Eine anschließende Wasseraufnahme der Proben (bei Raumtemperatur, an Luft) kann zur Bildung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ im Zeolith-Hohlraumsystem führen:



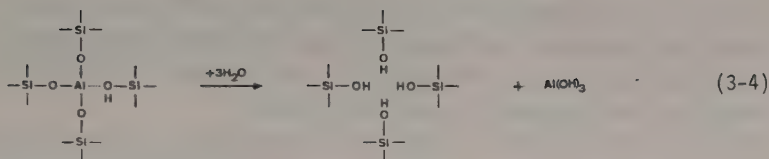
Soweit die durch Dehydroxylierung bzw. Dealuminierung verursachten Gitterfehlstellen nicht durch SiO_2 aus Randbereichen des Zeolithen oder durch amorphe SiO_2 -Einschlüsse ausheilen [Gal 74] und sich entsprechend der Reaktionsgleichung (3-1a) Siloxanbrücken ausbilden, kann die anschließende Wasseraufnahme der Proben (bei Raumtemperatur) möglicherweise zur Bildung von Hydroxylnestern [Barr 64] führen:



Die Existenz solcher Hydroxylnestern ist jedoch umstritten (s.u.).

Bei Anwesenheit von Wasser im Zeolithen führt die Zersetzung der Brönstedzentren bei erhöhten Temperaturen direkt zur Bildung von "extraframework Al" in Form von $\text{Al}(\text{OH})_3$ [Pou 73]:

*) Eine Abschätzung der desorbierten Gasmengen in den Desorptogrammen der Abbildung 2-5 ergibt etwa viermal soviel NH_3 aus den Tetramminkomplexen wie Wasser aus der Dehydroxylierung. Das heißt, daß sich anscheinend nicht alle Brönstedzentren während der TDS zersetzen (vergl. Gleichungen (1-1) und (3-1)).



Über die Existenz solcher Hydroxynester ist man sich allerdings bis heute noch nicht einig. So gehen einige Autoren davon aus, daß sich daraus bei erhöhten Temperaturen unter Wasserabgabe Siloxanbindungen bilden [z.B.: Uyt 65]; andere Autoren vermuten einen Wiedereinbau von Aluminium an diesen Stellen [z.B.: Ved 73].

Unter Berücksichtigung des o.a. Sachverhaltes besagen die Ergebnisse der TD-Spektroskopie bezüglich der Zersetzung der Brönstedzentren zusammengefaßt folgendes:

- Im Vakuum zersetzen sich die Brönstedzentren entsprechend den Dehydroxylierungsreaktionen (3-1) ab etwa 450°C (→ Dealuminierung), wobei die Reaktion (3-1a) durch eine hohe Dichte der Brönstedzentren im Zeolithen begünstigt wird: diese Reaktion zweier Brönstedzentren setzt eine gewisse Nachbarschaft derselben und eine gewisse Beweglichkeit (→ thermische Schwingungen) der Protonen voraus. Im Falle einer erhöhten Dichte der Säurezentren können diese schon bei geringeren Temperaturen leichter reagieren, wie z.B. aus der Abbildung 3-1 ersichtlich ist. Da die Zahl der Brönstedzentren nach der Platinreduktion mit steigendem Austauschgrad der Proben zunimmt, wächst dementsprechend auch die Menge des durch die Dehydroxylierung gebildeten Wassers. Der Wasserpeak zwischen 500 und 600°C in der TDS reduzierter PtX-Zeolithe wächst folglich mit dem Austauschgrad der Proben, bei gleichzeitiger Verschiebung zu geringeren Temperaturen.
- Bei Anwesenheit von Wasser erfolgt die Zersetzung der Brönstedzentren und die Dealuminierung der Proben schon ab 300°C entsprechend der Reaktion (3-4). Deshalb besitzen die schlechter entwässerten, im Festbett oberhalb 300°C reduzierten Proben keine Brönstedzentren mehr, wohingegen

diese bei besser entwässerten, im Wirbelbett bei 420°C reduzierten Proben noch vorhanden sind. Während der wasserbildenden CO-Hydrierung findet die Zersetzung der Brönstedzentren und die Dealuminierung der Proben auch im Wirbelbett schon ab 300°C statt.

Für das Wasserdesorptionsverhalten der reduzierten PtX-Zeolithe nach der Dealuminierung und Zersetzung der Brönstedzentren gibt es folgende mögliche Ursachen:

außer der Abgabe des physisorbierten Wassers bei 60°C in der TDS kann eine weitere Wasserdesorption bei höheren Temperaturen zum Beispiel erfolgen durch:

- die Zersetzung von Hydroxylnestern zu Wasser und Siloxangruppen;
- die Zersetzung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ zu $\text{AlO}(\text{OH})$ und Wasser bzw. die weitere Zersetzung von $\text{AlO}(\text{OH})$ zu Wasser und Al_2O_3 [How 60]:



Eine Entscheidung, inwieweit diese Reaktionen an der Verursachung des Tailings in den Wasserdesorptionskurven jeweils beteiligt sind, ist ohne weiterführende Messungen nicht eindeutig zu treffen. Die TD-Spektren deuten darauf hin, daß das Tailing durch zwei schlecht getrennte Desorptionsstufen des Wassers bei ca. 150 und ca. 300°C verursacht wird: die in dem mit einer geringeren Heizrate gemessenen Desorptogramm erkennbaren Desorptionsstufen (Abbildung 3-8) sind auch in einigen anderen Wasserdesorptionskurven angedeutet (z.B. Abbildung 3-5). Der Vergleich mit den Temperaturen in der Reaktionsgleichung (3-5) läßt vermuten, daß diese Reaktion zumindest mitverantwortlich für das Tailing ist. Zu berücksichtigen ist in diesem Zusammenhang weiterhin, daß die Umkehrreaktion(en) der das Tailing verursachenden Reaktion(en) anscheinend kinetisch gehemmt ist (sind) (vergl. Abbildungen 3-6 und 3-7).

3.3 Röntgenstrukturanalyse (Debye Scherrer)

3.3.1 Ergebnisse

Die Debye Scherrer-Aufnahmen zeigen, daß die globale Kristallinität der PtX-Zeolithe selbst dann weitgehend erhalten bleibt, wenn das Platin im Inneren des Zeolithen zu Teilchen agglomeriert, welche die Größe der Superkäfige weit überschreiten:

Abbildung 3-11 zeigt z.B. die Röntgendiagramme der PtX-Zeolithe, die während der TDS im Vakuum bis 620°C autoreduziert wurden (vergl. Abbildung 2-5 und 3-1). Die Diagramme aller 4 Proben weisen deutlich Zeolithlinien auf, wobei der Untergrund - wie schon nach dem Ionenaustausch [Exn 78] - mit steigendem Austauschgrad zunimmt. Der PtX13 und der PtX25 enthalten vorwiegend etwa 3 nm große Platinteilchen gleichförmig verteilt im Zeolithinneren, deren Linien in den Diagrammen deutlich zu erkennen sind. Die beiden höher ausgetauschten Proben PtX42 und PtX52 enthalten nur etwa 1-2 nm große Platinteilchen - ebenfalls gleichförmig verteilt im Zeolithen - deren Linien wegen der entsprechenden Linienverbreiterung nur schwach in den Diagrammen erkennbar sind.

In der Abbildung 3-12 sind die Diagramme von PtX42-Proben dargestellt, die nach einer Reduktion im Festbett (2 g/17 cm²; Schütthöhe ca. 1 mm) bei 410°C (8 h) unter Normaldruck vorwiegend etwa 4 nm große Platinteilchen besitzen; die Platinteilchen der unter H₂ (4 l/h) reduzierten Probe sind auf der äußeren Zeolithoberfläche lokalisiert, die der unter Helium (4 l/h) autoreduzierten Probe sind dagegen gleichförmig im Zeolithinneren verteilt (Tabelle 2-3). Beide Diagramme enthalten außer den Platinreflexen deutlich Zeolithlinien.

Abbildung 3-11: Debye Scherrer-Diagramme im Vakuum autoreduzierter PtX-Zeolithe (5°/min; 620°C; 15 min).

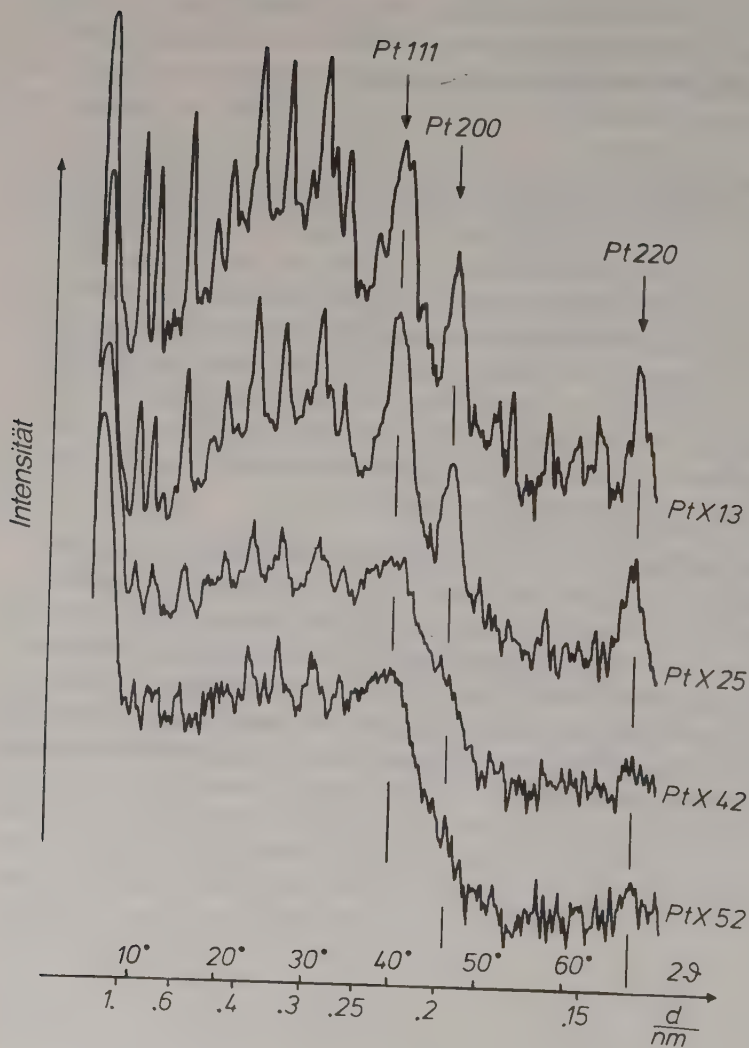
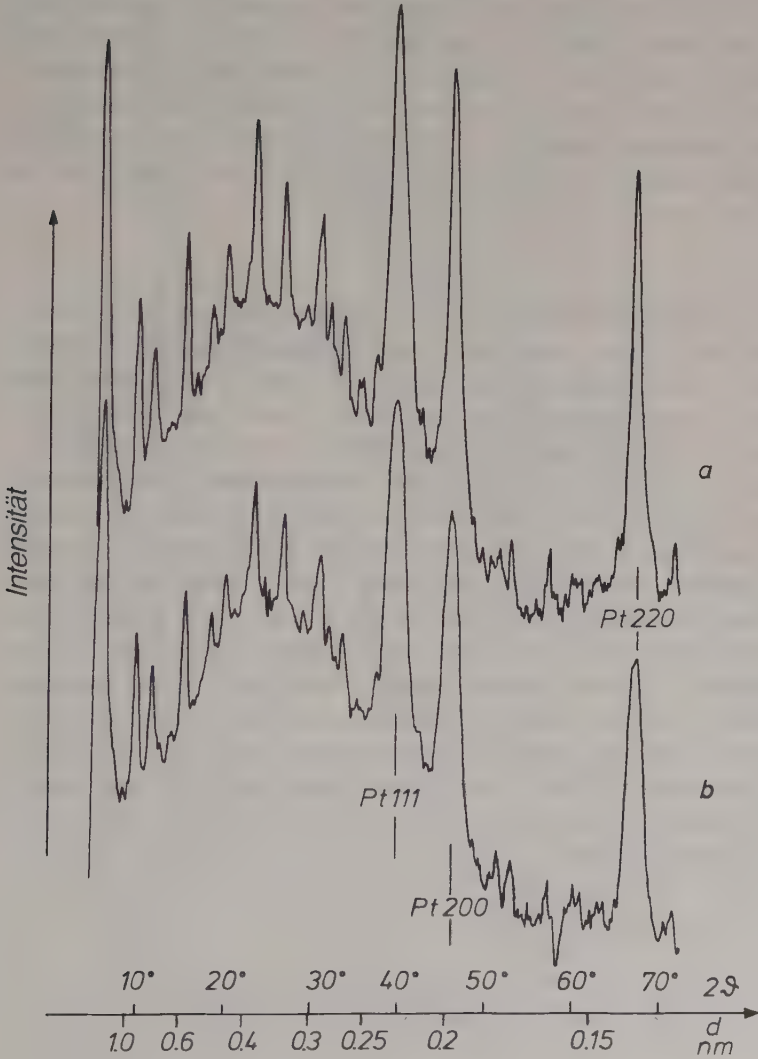


Abbildung 3-12: Debye Scherrer-Diagramme im 1 mm tiefen Festbett
(2 g/17 cm²; Schütthöhe ca. 1mm) unter Normaldruck reduzierter PtX42-
Zeolithe (5°/min; 410°C; 8 h).

- a) H₂ (4 l/h) → 4 nm große Platinteilchen außen
b) He (4 l/h) → 4 nm große Platinteilchen innen



Einen deutlichen Rückgang der Zeolithlinien in den Debye Scherrer-Diagrammen findet man bei Proben, die unter ungünstigen Entwässerungsbedingungen reduziert wurden:

Abbildung 3-13 zeigt z.B. die Diagramme von PtX-Zeolithen, die unter Normaldruck (Ar; 5 l/h) in einem etwa 4 mm tiefen Festbett ($400 \text{ mg}/0,8 \text{ cm}^2$) autoreduziert wurden ($5^\circ/\text{min}$; 620°C ; 15 min) und alle vorwiegend 4 nm große Platinteilchen gleichförmig im Inneren verteilt enthalten. Wie aus den Diagrammen ersichtlich ist, verschwinden die Zeolithlinien mit steigendem Austauschgrad der Proben fast vollständig. Gleichzeitig bilden sich zwei bzw. drei Maxima im Untergrund (bzw. stark verbreiterte neue Linien) heraus (d-Werte ca.: 0,65; 0,40 und 0,25 nm).

Der Vergleich der Röntgendiagramme der im Vakuum autoreduzierten Proben in Abbildung 3-11 mit denen der im Festbett unter Normaldruck autoreduzierten Proben in Abbildung 3-13 zeigt, daß nicht die hohe Endtemperatur, sondern die schlechtere Entwässerung im deep bed die entscheidende Ursache für das Verschwinden der Zeolithlinien und das Auftreten neuer Strukturen ist. Ein weiterer Vergleich bestätigt dieses: das Diagramm eines im nur etwa 1 mm tiefen Festbett ($100 \text{ mg}/0,8 \text{ cm}^2$) unter Normaldruck autoreduzierten PtX42 (4 l/h He; $5^\circ/\text{min}$; 600°C ; 4 h) in Abbildung 3-14 besitzt noch deutlich Zeolithlinien, obwohl diese Probe 4 Stunden bei der hohen Endtemperatur gehalten wurde [Exn 78]; der im 4 mm tiefen Festbett unter Normaldruck autoreduzierte PtX42, dessen Diagramm in Abbildung 3-13 keine nennenswerte Zeolithlinien mehr aufweist, wurde nur 15 min bei der Endtemperatur von 620°C gehalten. Beide Proben enthalten die gleiche Platinphase (4 nm-Teilchen; innen). Die Probe, deren Diagramm in Abbildung 3-14 die Untergrundmaxima bei d-Werten von ca. 0,65 und 0,4 nm nicht aufweist, hat im Gegensatz zu den anderen Proben längere Zeit Wasser adsorbiert (Luftlagerung; [Exn 78]).

Abbildung 3-13: Debye Scherrer-Diagramme im 4 mm tiefen Festbett
(400 mg/0,8 cm²) unter Normaldruck (5 l/h Ar) autoreduzierter PtX-
Zeolithe (5°/min; 620°C; 15 min). Alle Proben enthalten vorwiegend
ca. 4 nm große Platinteilchen im Inneren.

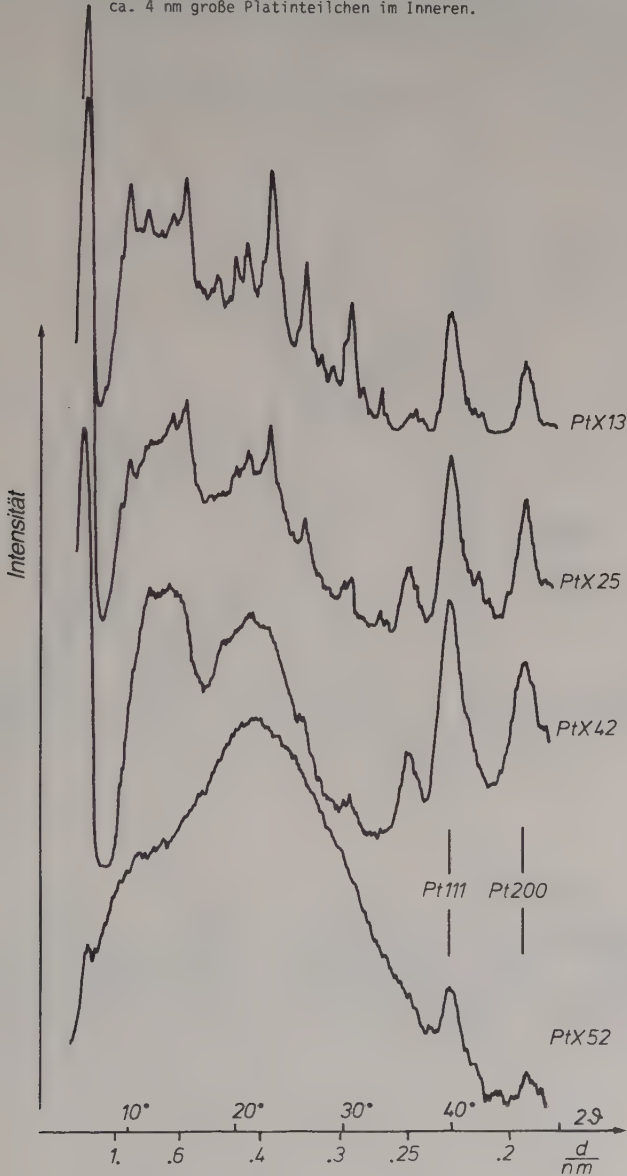
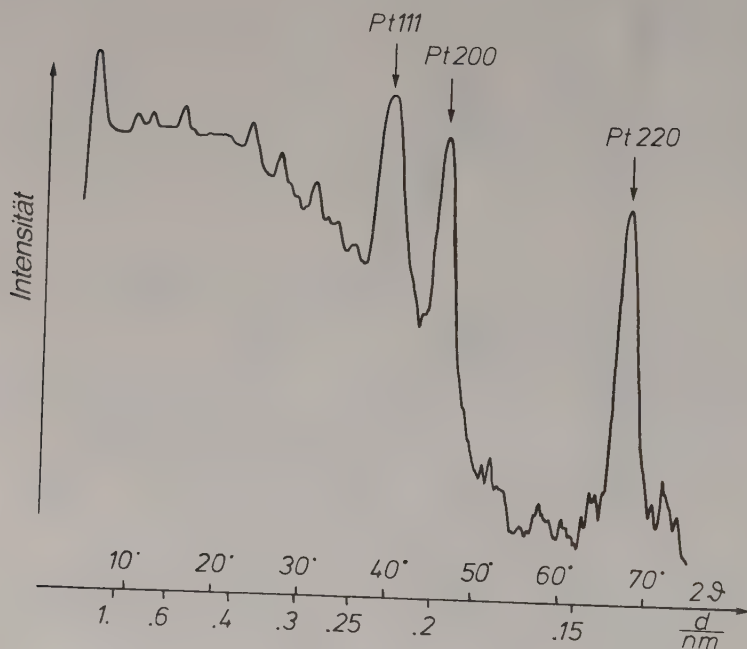


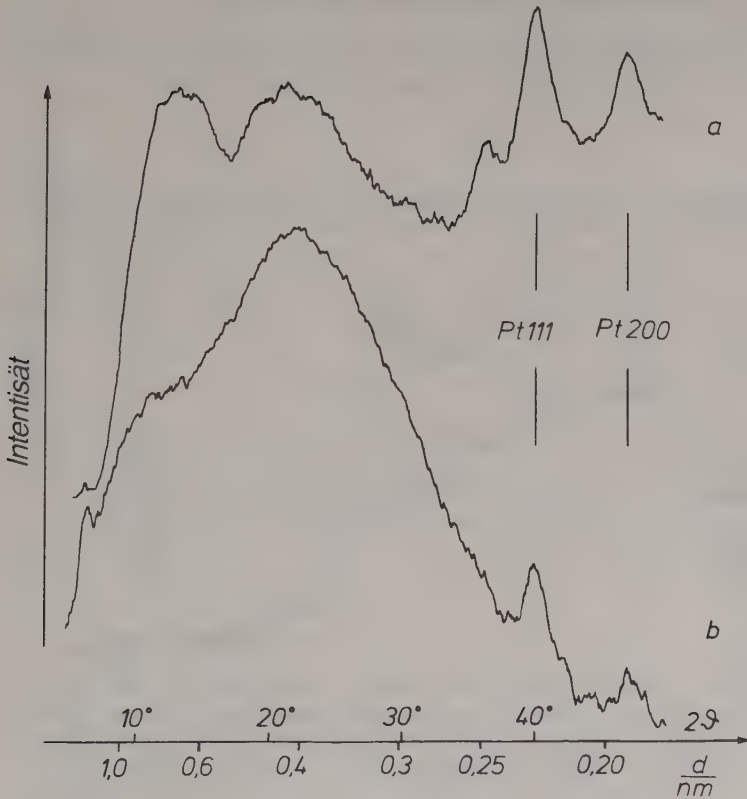
Abbildung 3-14: Debye Scherrer-Diagramm eines im 1 mm tiefen Festbett (100 mg/0,8 cm²) unter Normaldruck (4 l/h He) autoreduzierten PtX42 (5°/min; 600°C; 4 h; wasserhaltig nach Luftlagerung). Die Probe enthält vorwiegend 4 nm große Platinteilchen gleichförmig im Inneren verteilt [Exn 78].



Auch die Diagramme vor der Autoreduktion im Festbett unterschiedlich gut entwässerter PtX52-Proben belegen schließlich die Bedeutung des Restwassers für das Verschwinden der Zeolithlinien bei gleichzeitigem Auftreten neuer Strukturen; sie sind in der Abbildung 3-15 gezeigt. Die Herausbil-

Abbildung 3-15: Debye Scherrer-Diagramme vor der Autoreduktion im Festbett
(5 l/h Ar; Normaldruck; 5°/min; 620°C; 15 min) unterschiedlich gut
entwässerter PtX52-Proben:

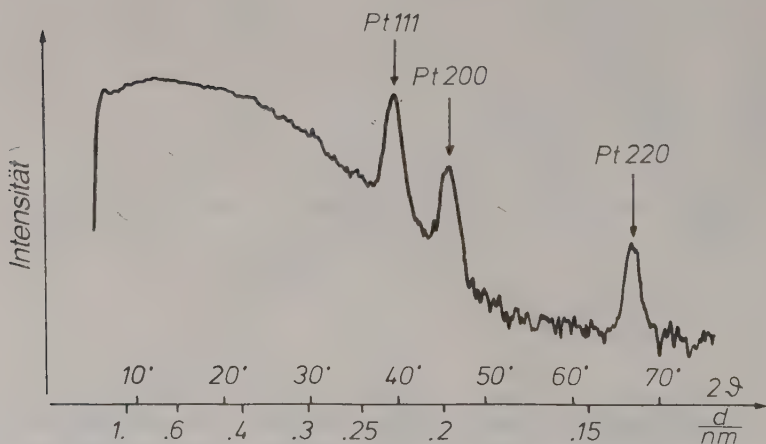
- a) Schütthöhe ca. 1 mm (100 mg/0,8 cm²); Vortrocknung bei 60°C über 18
Stunden unter Argon (5 l/h)
- b) Schütthöhe ca. 4 mm (400 mg/0,8 cm²), keine Vortrocknung



derung des sehr hohen Untergrundmaximums beim d-Wert von ca. 0,4 nm erfordert außer einem hohen Austauschgrad die Anwesenheit von Restwasser während bzw. nach der Reduktion bei erhöhter Temperatur.

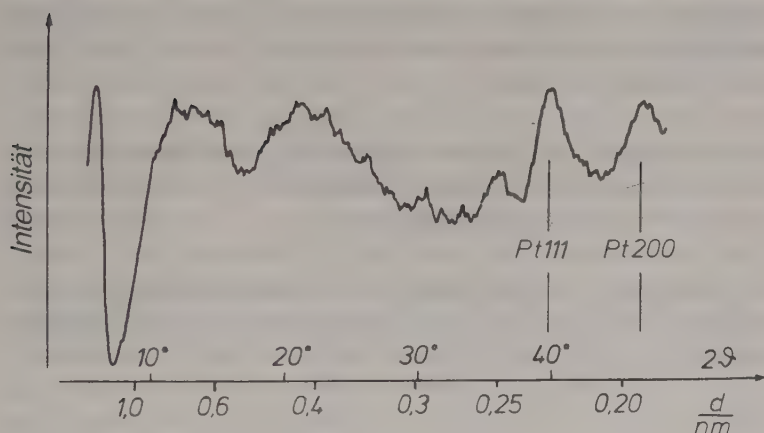
Nach einer längeren Wasseraufnahme (Luftlagerung) entspricht das Diagramm des PtX52 weitgehend dem in der Abbildung 3-14 gezeigten Diagramm des wasserhaltigen PtX42, wobei allerdings hier keine Zeolithlinien mehr auftreten. Der sehr hohe Untergrund beim d-Wert von etwa 0,4 nm ist nach der Wasseraufnahme deutlich zurückgegangen (Abbildung 3-16).

Abbildung 3-16: Debye Scherrer-Diagramm eines unter steaming-Bedingungen reduzierten PtX52 (vergl. Abbildung 3-13) nach Luftlagerung (Wasseraufnahme).



Das Verschwinden der Zeolithlinien bei gleichzeitiger Herausbildung neuer Strukturen in den Röntgendiagrammen kann unter bestimmten Bedingungen sogar schon bei deutlich geringeren Temperaturen als 600°C bewirkt werden: Abbildung 3-17 zeigt z.B. das Röntgendiagramm eines über 17 Stunden bei 155°C im Festbett (100 mg/0,8 cm²; Schütthöhe ca. 1 mm) unter Normaldruck behandelten PtX52 (4 l/h He)^{*}, der nach den 17 Stunden mit 5°/min kurz auf 300°C aufgeheizt worden ist.

Abbildung 3-17: Debye Scherrer-Diagramm eines PtX52, der nach 17 Stunden bei 155°C im Festbett (100 mg/0,8 cm²) unter Normaldruck (4 l/h He) autoreduziert und anschließend kurz auf 300°C (5°/min) aufgeheizt wurde.



^{*}) Die Autoreduktion der Platinzeolithe beginnt unter Normaldruck bei ca. 150°C (siehe Abschnitt 2.1).

Im folgenden sind noch einmal die wesentlichen Aussagen der Debye Scherrer-Diagramme reduzierter PtX-Zeolithe zusammengefaßt:

- Selbst wenn die Platinteilchen im Zeolithinneren die Größe der Superkäfte weit überschreiten, bleibt die globale Kristallinität des Zeolithgitters so weit erhalten, daß die Röntgendiagramme deutlich Zeolithlinien aufweisen.
- Restwasser im Zeolithen während der Reduktion der Platinionen führt zum Verschwinden der Zeolithlinien in den Röntgendiagrammen der Proben.
- Das Verschwinden der Zeolithlinien aufgrund von Restwasser bei erhöhten Temperaturen geht mit der Ausbildung neuer Strukturen einher, die zu Untergrundmaxima bzw. neuen, stark verbreiterten Linien in den Debye Scherrer-Diagrammen führen.
- Nach einer längeren Wasseraufnahme treten die Untergrundmaxima nicht mehr auf. (Die Proben mit den Untergrundmaxima in den Diagrammen haben nur ca. 10 - 30 min Wasser aufgenommen.)
- Bei gleicher Behandlung der Proben nimmt der Effekt des Verschwindens der Zeolithlinien und des Auftretens neuer Strukturen mit steigendem Austauschgrad der Proben zu.

3.3.3.2 Interpretation

Die Bildung von Platinteilchen bis zur Größenordnung von 4 nm im Inneren der Zeolithmatrix (Superkäfigröße ca. 1,2 nm) kann trotz des damit verbundenen lokalen Gitterabbaus unter Erhaltung der globalen Kristallinität (röntgenographisch) erfolgen, sofern die Proben ausreichend entwässert sind. Neuere elektronenmikroskopische Untersuchungen [Kle 84, Kle 85] zeigen, daß selbst lokal um die 4 nm großen Teilchen herum der Zeolith noch kristallin ist: Transmissionsaufnahmen enthalten Netzebenenabbildungen, die durch die Teilchen nicht gestört sind und eine Feinbeugebeugung in der Umgebung der 4 nm-Teilchen ergibt Zeolithreflexe.

Die Abschwächung der Zeolithlinien mit steigendem Austauschgrad in den Diagrammen der gut entwässerten, vakuumreduzierten Proben (Abbildung 3-11) geht nicht mit einer Linienverbreiterung einher und ist nicht auf einen Kristallinitätsverlust der Proben zurückzuführen. Der Grund für diesen Rückgang der Zeolithlinien liegt vermutlich in Streuverlusten an den sehr kleinen Platinteilchen der beiden hochausgetauschten, vakuumreduzierten Proben. Der Vergleich des Diagrammes vom PtX42 mit sehr kleinen Platinteilchen (Abbildung 3-11) mit dem Diagramm des schlechter entwässerten PtX42 mit 4 nm großen Teilchen (Abbildung 3-12) zeigt dies deutlich. Ein weiterer Grund für den Rückgang der Zeolithlinien mit steigendem Austauschgrad (bei Erhalt der Kristallinität) ist der Verlust von Gitter-Streuzentren durch Dealuminierung (siehe Abschnitt 3.2): bei einem Austauschgrad von 52 % und vollständiger Reduktion des Platins sind nach der Dealuminierung bis zu einem Viertel aller Streuzentren aus dem Gitterverband des X-Zeolithen herausgelöst.

Bei ungenügender Entwässerung der Proben führen die Reduktion der Platinionen und die Dealuminierung bei erhöhter Temperatur zur Zerstörung des Zeolithgitters: mit steigendem Platingehalt der Proben nimmt die Intensität der Zeolithlinien ab, wobei sich gleichzeitig im Untergrund der Röntgendiagramme Maxima herausbilden, wie sie für amorphe Strukturen mit Nahordnung typisch sind (Abbildung 3-13).

In den Diagrammen der hochausgetauschten Proben sind keine Zeolithlinien mehr erkennbar.^{*)}

Der extrem starke Untergrundbuckel im Diagramm des PtX52 (Abbildung 3-13) tritt nach längerer Wässerung der Probe bei Raumtemperatur nicht mehr auf und die Platinreflexe sind entsprechend deutlicher erkennbar. Zeolithlinien treten jedoch auch nach der Wässerung nicht in dem Diagramm auf (Abbildung 3-16); das Zeolithgerüst wurde also während der Reduktion des Platins unter deep bed-Bedingungen zerstört. Ein (durch bessere Entwässerung bei der Reduktion) intakter Zeolith besitzt nach der Wasseraufnahme bei Raumtemperatur dagegen deutlich Zeolithlinien im Röntgendiagramm, wie z.B. aus der Abbildung 3-14 ersichtlich ist.

^{*)} BET-Messungen ergaben für den PtX52 nur noch eine Oberfläche von 30 m²/g gegenüber ca. 600 m²/g bei kristallinen Proben.

3.4 Zusammenfassung

Die TD-spektroskopischen Untersuchungen zur Zersetzung der (im Verlauf der Platinreduktion gebildeten) Brönstedzentren in den PtX-Zeolithen ergaben folgendes:

- Bei guter Entwässerung der Proben, also z.B. im Vakuum oder im Wirbelbettreaktor, erfolgt die Zersetzung der Brönstedzentren unter Wasserbildung und Dealuminierung der Proben austauschgradabhängig zwischen etwa 450 und 600°C (bei linearem Aufheizen mit 5°/min). Die Reaktion benachbarter OH-Gruppen zu Wasser wird durch eine hohe Konzentration derselben begünstigt und erfolgt mit wachsendem Austauschgrad der Proben bei geringeren Temperaturen.
- Bei unzureichender Entwässerung der Proben, also z.B. im Festbettreaktor oder bei wasserbildenden Reaktionen (z.B. CO-Hydrierung) an den Proben, erfolgt die Zersetzung der Brönstedzentren und die Dealuminierung der Proben schon bei 300°C.
- Unabhängig davon, wie die Proben dealuminiert wurden (im Vakuum bildet sich AlO^+ und unter Wasseranwesenheit bildet sich $Al(OH)_3$), weisen alle Proben nach einer längeren Wasseraufnahme das gleiche Wasserdesorptionsverhalten auf: die Wasserdesorptionskurve besitzt nach dem Peak bei ca. 60°C ein stark ausgeprägtes Tailing, und die desorbierte Wassermenge ist wesentlich größer als bei nicht dealuminierten Zeolithen (nach vorherigem 16-stündigen Entgasen im Vakuum). Das Tailing ist um so ausgeprägter, je höher der Austauschgrad der Proben ist (stärkere Dealuminierung), und je länger die Proben nach der Dealuminierung Wasser bei Raumtemperatur aufgenommen haben (volle Ausprägung des Tailings erst nach mehreren Stunden Wasseraufnahme). Eine geringere Heizrate in der TDS führt zur besseren Auflösung verschiedener Desorptionsstufen im Tailing, speziell einer Schulter bei ca. 150°C.

Die Wässerung der dealuminierten Proben und die Abgabe des Wassers in Form eines Tailings kann mehrfach wiederholt werden.

Das Tailing in den Wasserdesorptionskurven dealuminierter Proben wird wahrscheinlich zu einem wesentlichen Teil durch die Zersetzung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ zu amorphem Aluminiumoxid während der TDS verursacht. Diese Annahme wird durch die Debye Scherrer-Diagramme gestützt:

Proben, die nach der Dealuminierung und weiterer thermischer Behandlung bis 620°C nur kurze Zeit ($t \leq 30$ min) Wasser bei Raumtemperatur aufgenommen haben, weisen in ihren Debye Scherrer-Diagrammen eine für amorphe Substanzen typische Untergrundstruktur auf. Nach längerer Wasseraufnahme der Proben (mehrere Stunden) ist diese Struktur im Röntgendiagramm deutlich zurückgegangen (vergleiche: längere Wasseraufnahme $\rightarrow$ stärkeres Tailing in der TDS). Nach einer thermischen Behandlung dealuminierter PtX-Zeolithe liegt also in den Proben eine amorphe Substanz vor, die bei Raumtemperatur langsam mit Wasser reagiert. Dieses Wasser desorbiert in der TDS mit einem starken Tailing.

Weder die Dealuminierung der Proben, noch die Bildung von Platinteilchen der Größenordnung 4 nm im Inneren der Zeolithe führen zwingend zum Zusammenbruch der Zeolithkristallinität. Erst bei sehr starker Dealuminierung (hoher Austauschgrad und steaming-Bedingungen) bricht die Struktur der Zeolithe zusammen:

- Selbst bei hohem Austauschgrad ($\alpha = 42\%$) treten nach der Bildung etwa 4 nm großer Platinteilchen im Zeolithen stark ausgeprägte Zeolithlinien in den Debye Scherrer-Diagrammen auf ($\Rightarrow$ globale Kristallinität). Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Proben [Kle 84, Kle 85] bestätigen den Erhalt der Zeolithstruktur in der Umgebung der Platinteilchen.
- Erst bei hohem Austauschgrad und Dealuminierung unter steaming-Bedingungen treten keine Zeolithlinien in den Röntgendiagrammen der Proben auf. Im Diagramm eines unter steaming-Bedingungen dealuminierten PtX52 treten selbst nach längerer Wasseraufnahme und Rückgang des durch amorphe Strukturen verursachten Untergrundes in dem Diagramm keine Zeolithlinien auf. Ein infolge besserer Entwässerung geringer dealuminierter PtX42 zeigt dagegen nach Wasseraufnahme ausgeprägte Zeolithlinien im Debye Scherrer-Diagramm.

- Dealuminierte Proben mit einem stark ausgeprägten Tailing in der TDS können deutliche Zeolithreflexe in ihren Röntgendiagrammen besitzen (vergl. Abbildungen 3-3c und 3-12b); die Dealuminierung ist selbst bei einem Austauschgrad von 42 % (und vollständiger Reduktion des Platins) unter Erhaltung der Zeolithkristallinität möglich.

4. TDS-Untersuchungen der O₂- und CO-Desorption von reduzierten PtX-Zeolithen

4. Experimentelles

Die (durch mehrtägige Lagerung an Luft) bei Raumtemperatur mit Sauerstoff beladenen Proben wurden an Luft in das Probenschiffchen eingefüllt (7 ± 1 mg) und in den TDS-Rezipienten eingeschleust. Bei den CO-beladenen Proben erfolgte das Einfüllen und Schleusen unter Schutzgas, wobei eine Wägung nicht möglich war (vergl. Abschnitt 1.3). Definierte Einwaagen wurden hier dadurch erreicht, daß in einigen Fällen genau die zur TD-Spektroskopie bestimmte Probenmenge (7 ± 1 mg) mit CO beladen und vollständig ins Schiffchen eingefüllt wurde. In anderen Fällen, wo von in der Katalyse eingesetzten Proben unter Schutzgas Teilmengen ins Schiffchen abgefüllt wurden, lag die Probenmenge zwischen 5 und 10 mg.

Die O₂-Desorptionsmessungen wurden an Platinzeolithen mit zwei verschiedenen Platindispersionen durchgeführt (Teilchengrößenverteilungsmaxima bei 1-2 und 4 nm); die CO-Desorptionsmessungen erfolgten nur an den Proben mit den größeren Teilchen.

Die TDS-Messungen erfolgten nach dem oben beschriebenen Standardverfahren: 16 Stunden Entgasung im Hochvakuum und anschließend lineares Aufheizen mit 5°/min.

Zur Vermeidung von Memory-Effekten bei den Messungen zur CO- und H₂O-Desorption wurde das Probenschiffchen bei jeder Messung bis zur maximal erreichbaren Endtemperatur von 720°C aufgeheizt (wodurch ein partielles Ausheizen des Rezipienten im Probenbereich bzw. Ofen im Anschluß an die Desorptionsmessungen bewirkt wurde). Außerdem war das Meßprogramm derart angelegt, daß keine CO und/oder H₂-desorbierenden Proben aufeinander folgend vermessen wurden. Auf diese Weise folgte auf jede CO- bzw. H₂-Desorptionsmessung eine Referenzmessung^{*)} und ein erneutes partielles Aus-

^{*)} Referenzmessungen bezüglich der CO- und H₂-Memory-Effekte waren außer leeren Probenschiffchen z.B. PtX-Proben, deren Wasserdesorptionsverhalten (vergl. Abschnitt 3.3.2) oder O₂-Desorption untersucht wurde.

heizen der Apparatur im Ofenbereich. Durch dieses Meßprogramm, in dessen Verlauf der Druck im Rezipienten nie über $5 \cdot 10^{-1}$ mPa anstieg, konnte auf das zeitaufwendige Ausheizen des gesamten Rezipienten weitgehend verzichtet werden.

4.2 Sauerstoff-Desorption

4.2.1 Ergebnisse

Reduzierte PtX-Zeolithe, die an Luft gelagert wurden, desorbieren während der TDS molekularen Sauerstoff. Wie in Abbildung 4-1 exemplarisch anhand dreier Messungen (mit gleichen Probenmengen) gezeigt ist, hängt diese Sauerstoffdesorption der Proben entscheidend von der Teilchengrößenverteilung des Platins ab:

- die unter Sauerstoff^{*)} und unter Helium^{°)} autoreduzierten PtX42-Proben mit ähnlicher Größenverteilung der Platinteilchen (Maximum bei 4 nm) zeigen beide eine ähnliche Sauerstoffdesorption im Temperaturbereich von 200 bis 600°C (Kurven a und b).
- der im Vakuum^{#)} autoreduzierte PtX42, mit vorwiegend nur 1-2 nm kleinen Platinteilchen, desorbiert erst ab 300°C Sauerstoff (Kurve c), und zwar etwa die 3,5-fache Menge wie die Proben mit den größeren Platinteilchen.

Eine Abschätzung der Aktivierungsenergie für die Sauerstoffdesorption aus der Lage des Peakmaximums [Snu 75] ergibt bei der Kurve c ca. 200 kJ/Mol; eine entsprechende Abschätzung mittels Arrhenius-Plots ergibt für die Kurve c nur ca. 95 kJ/Mol und für die Kurven a und b nur ca. 63 kJ/Mol.

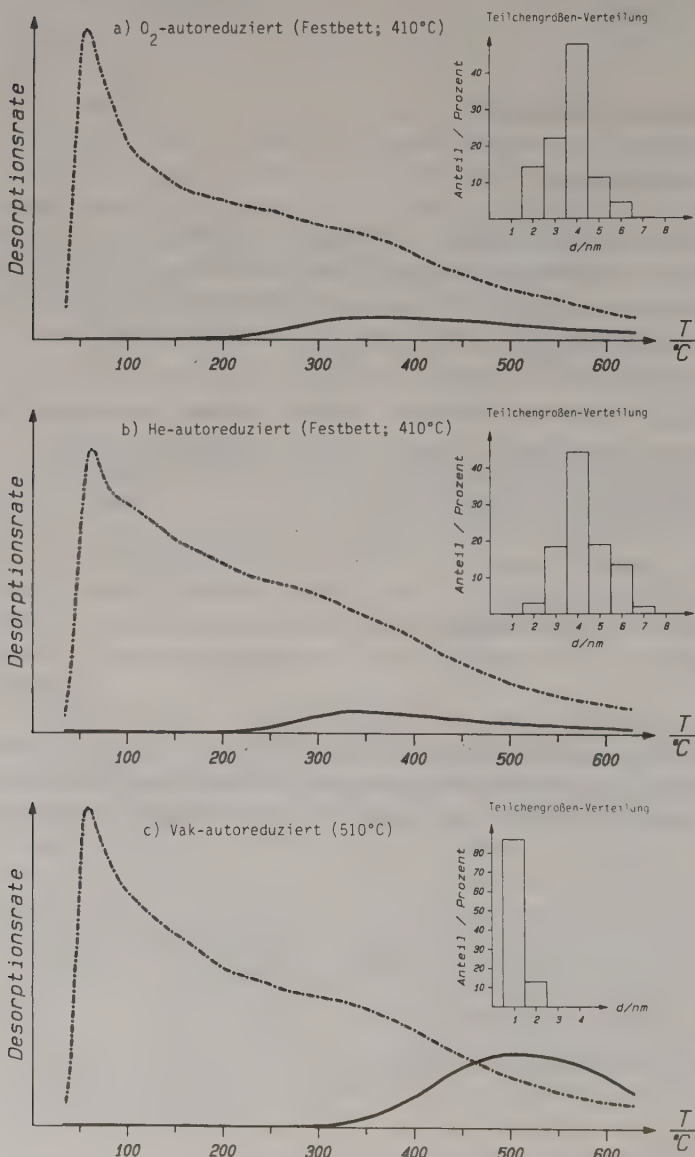
*) 4 l/h O₂; Normaldruck - Festbett; 2 g/17 cm² - 5°/min; 410°C; 5 h + H₂; 3 h

°) 4 l/h He; Normaldruck - Festbett; 2 g/17 cm² - 5°/min; 410°C; 8 h

#) Vak - 200 mg/4 cm² - 5°/min; 510°C; 20 min

Abbildung 4-1: Sauerstoffdesorption reduzierter und an Luft gelagerter PtX42-Zeolithe (gleiche Probenmengen). Die zum Vergleich gezeigten Wasser-Desorptionskurven sind aus Darstellungsgründen um den Faktor 0,5 gestaucht.

— O_2 -Desorptionsrate - - - H_2O -Desorptionsrate * 0,5



Die aus dem Größenverteilungsdiagramm ermittelte Platinoberfläche pro konstanter Probenmenge beträgt für die vakuumreduzierte Probe mit den kleineren Platinteilchen etwa das zweifache dessen, was für die unter Normaldruck reduzierten Proben mit den größeren Teilchen bestimmt wurde.^{*)}

4.2.2 Interpretation

Bei der Adsorption von molekularem Sauerstoff an den Platinteilchen im Inneren der PtX-Zeolithe tritt ein schon seit längerem angenommener [Schl 69, Hard 69] Teilchengrößeneffekt auf:

- Die Platinteilchen der Größenordnung 1-2 nm adsorbieren den Sauerstoff deutlich stärker als die größeren Teilchen mit etwa 4 nm Durchmesser.
- Die 1-2 nm kleinen Platinteilchen adsorbieren pro geometrischer Platinoberflächeneinheit mehr Sauerstoff als die vorwiegend 4 nm großen Teilchen: das Platinoberflächenverhältnis von etwa 2:1 bei gleicher Probenmenge steht einem Verhältnis von etwa 3,5 : 1 bei den desorbierten O₂-Mengen gegenüber.

Die aus der Peaklage abgeschätzte Aktivierungsenergie von ca. 200 kJ/Mol bei der Probe mit den kleineren Platinteilchen liegt in der Größenordnung der von anderen Autoren [Bart 81, Imb 84, Nor 75] ermittelten Aktivierungsenergie für die O₂-Desorption von Pt (100)-Flächen. Die aus den Arrhenius-Plots abgeschätzten Aktivierungsenergien liegen deutlich tiefer, da im Anstieg der Desorptionskurven zunächst nur die am leichtesten gebundenen Spezies^{°)} desorbieren. Sie geben aber einen Anhaltspunkt für die Größenordnung dieses Teilchengrößeneffektes (Größenordnung des Bindungsstärkenunterschiedes: Faktor 1-2).

*) Für jede Teilchengröße in den Verteilungsdiagrammen der Proben wurde getrennt die (Kugel-) Oberfläche berechnet.

°) Wegen der geringen Größe (keine definierten Oberflächen) und einer gewissen Breite der Teilchengrößenverteilung auch bei dieser Probe tritt bereits bei der hochdispersiven Platinphase ein breites Spektrum an Bindungsstärken von O₂ auf Platin auf.

Der erweiterte Temperaturbereich, in dem die Proben mit den vorwiegend 4 nm großen Platinteilchen Sauerstoff desorbieren, ist durch die Breite der entsprechenden Teilchengrößenverteilungen bedingt; der O_2 -Desorption von den größeren Teilchen ab ca. 200°C folgt bei höheren Temperaturen die Desorption von den kleineren Platinteilchen. Die vakuumreduzierte Probe mit einer wesentlich schmaleren Teilchengrößenverteilung weist dementsprechend einen ausgeprägteren Sauerstoff-Desorptionspeak in den TD-Spektren auf.

Die Ergebnisse von Ostermaier et al. [Ost 76] zeigen, daß kleine Platinteilchen pro geometrischer Oberflächeneinheit mehr O_2 adsorbieren als größere Platinteilchen. Eine Adsorption von Sauerstoff an in der TEM nicht erfaßten Platinteilchen mit weniger als 1 nm im Durchmesser ist also offensichtlich nicht die Ursache für das hohe Verhältnis von adsorbiertem O_2 zur errechneten Platinoberfläche bei der Probe mit der hohen Platin-dispersion.

Der Befund, daß die kleineren Platinteilchen mehr Sauerstoff pro geometrischer Platin-Oberflächeneinheit adsorbieren als die größeren Teilchen, stimmt mit Ergebnissen von Wildeboer [Wil 85] überein: bei der vakuumreduzierten Probe mit den 1-2 nm kleinen Platinteilchen wurde in O_2 -Chemisorptionsmessungen ebenfalls mehr adsorbierter Sauerstoff pro Platinoberflächeneinheit ermittelt als bei der unter Sauerstoff autoreduzierten Probe mit vorwiegend 4 nm großen Teilchen; katalytische Messungen ergaben eine geringere Aktivität und eine höhere Kohlenstoffbelegung der Platinoberfläche nach der Katalyse bei der vakuumreduzierten Probe im Vergleich zu den Proben mit den größeren Platinteilchen.

Wie weitgehend sich die O_2 -Adsorption an sehr kleinen Platinteilchen von derjenigen an größeren Platinteilchen unterscheidet, wird daraus ersichtlich, daß die Sauerstoffadsorption an sehr kleinen Platinteilchen zu einer Veränderung der Teilchenstruktur (Pt-Pt-Bindungslängen) führt [Gal 80].

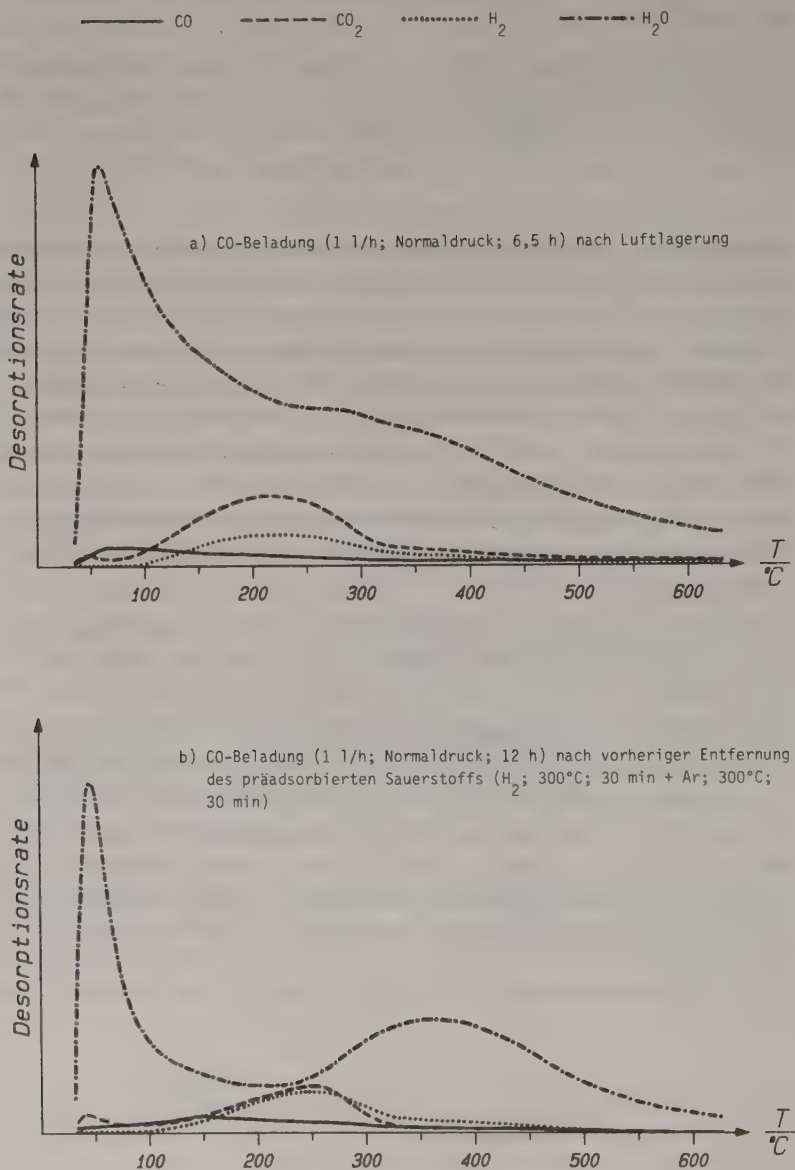
4.3 CO-Desorption

4.3.1 Ergebnisse

Läßt man die reduzierten PtX-Zeolithe mit den vorwiegend 4 nm großen Metallteilchen bei Raumtemperatur CO adsorbieren, tritt in der anschließenden TDS nur eine geringfügige CO-Desorption auf; statt dessen desorbiert von den Proben CO₂ und in geringerem Umfang Wasserstoff:

- Abbildung 4-2a zeigt das Desorptionsverhalten des unter Sauerstoff autoreduzierten PtX42 (gleiche Probenmenge wie bei O₂-Desorptionsmessung), der in diesem Fall nach der Luftlagerung (→ O₂-Adsorption) bei Raumtemperatur mit CO beladen wurde (1 l/h CO; Normaldruck; 6,5 h). Die CO-Desorptionskurve fällt nach kurzem Anstieg schon ab ca. 60°C kontinuierlich ab und eine O₂-Desorption ist überhaupt nicht zu beobachten. Dagegen desorbieren relativ synchron CO₂ und H₂ zwischen etwa 100 und 400°C. Die desorbierte CO₂-Menge beträgt etwa des 3,5-fache dessen, was die Probe bei gleicher Probenmenge an O₂ desorbiert, wenn sie nicht nach der Luftlagerung mit CO beladen wird (vergl. Abbildung 4-1a). Das Verhältnis der desorbierten Mengen von CO₂ und H₂ nach CO-Beladung beträgt etwa 2:1.
- Abbildung 4-2b zeigt das Desorptionsverhalten der gleichen Probe, bei der vor der CO-Beladung bei Raumtemperatur (1 l/h CO; Normaldruck; 12 h) der adsorbierte Sauerstoff entfernt wurde (H₂; 300°C; 30 min + Ar; 300°C; 30 min). Die CO-Desorptionskurve steigt hier langsamer an und fällt ab etwa 150°C kontinuierlich ab. CO₂ und H₂ desorbieren synchron in einem Mengenverhältnis von etwa 1:1, wobei das Desorptionsmaximum bei etwa 250°C liegt. Das Verhältnis der desorbierten CO₂-Mengen in den Abbildungen a und b liegt mit etwa 2:1 über der durch schwankende Probenmengen bedingten Fehlerbreite (Abbildung a: 7 mg; Abbildung b: 5 - 10 mg). Die desorbierte Wasserstoffmenge ist in beiden TD-Spektren etwa gleich groß.

Abbildung 4-2: Desorptogramme eines reduzierten PtX42 nach CO-Beladung bei Raumtemperatur:

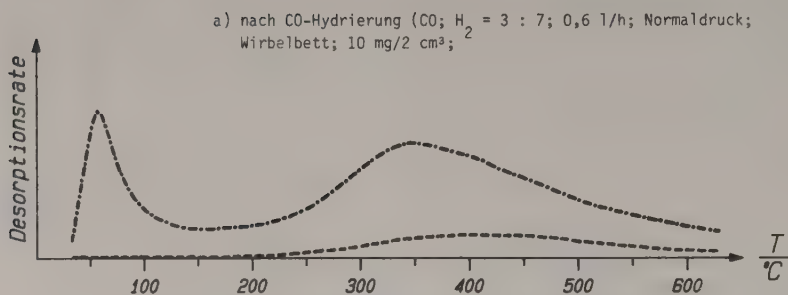


Wenn die CO-Adsorption bei 300°C erfolgt und die Proben unter Argon auf Raumtemperatur abgekühlt werden, desorbieren sie nur noch CO₂ und Wasser:

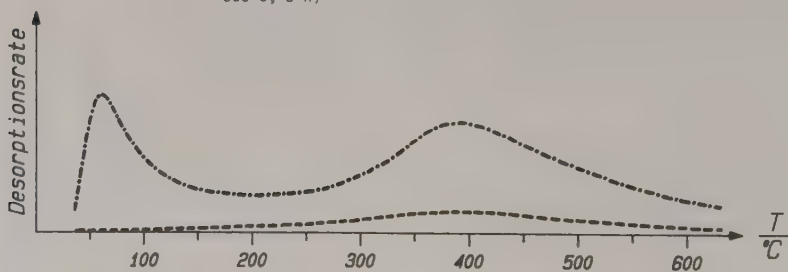
Dies ist exemplarisch in Abbildung 4-3 dargestellt, wobei im Falle a der PtX42 in der CO-Hydrierung eingesetzt war (CO:H₂ = 3 : 7; 0,6 l/h; Normaldruck; Wirbelbett; 10 mg/2 cm³; 300°C 4 h) und im Falle b bei 300°C nur mit CO beladen wurde (1 l/h CO; Normaldruck; Wirbelbett; 50 mg/2 cm³; 3 h). Die CO₂-Desorption erstreckt sich in beiden Fällen über den Temperaturbereich von ca. 200 - 600°C.

Abbildung 4-3: Desorptogramme eines reduzierten PtX42 (5-10 mg) nach CO-Beladung bei 300°C und Abkühlung unter Argon auf Raumtemperatur:

----- CO_2 - · - · - H_2O



b) nach CO-Beladung (1 l/h; Normaldruck; Wirbelbett; 50 mg/2 cm³; 300°C; 3 h)



4.3.2 Interpretation

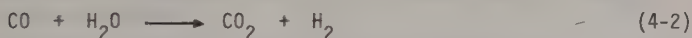
Das bei Raumtemperatur an reduzierten PtX-Zeolithen adsorbierte CO desorbiert in der TDS im Wesentlichen in der Form von CO₂. Für diese CO₂-Bildung gibt es zwei Möglichkeiten:

- 1.) Wenn vor der CO-Adsorption Sauerstoff präadsorbiert wurde, reagiert der größte Teil des adsorbierten CO mit O₂ zu CO₂:



Der Vergleich der aus dem Desorptogramm 4-1a ermittelten O₂-Menge mit der aus Abbildung 4-2a ermittelten CO₂-Menge (etwa 1 : 3,5) ergibt, dass etwa die Hälfte des CO₂ aus der CO-Oxidation (4-1) resultiert.

- 2.) Ein Teil des adsorbierten CO reagiert mit dem Restwasser im Zeolithen nach der Wassergas-shift-Reaktion (WGS) zu CO₂ und H₂:



Dementsprechend sind die desorbierte Wasserstoffmenge und die nach Abzug des aus der CO-Oxidation resultierenden CO₂ verbleibende Restmenge an desorbiertem CO₂ im Spektrum 4-2a ungefähr gleich groß. Im Spektrum 4-2b der Probe, an welcher keine CO-Oxidation erfolgt sein kann, tritt nur noch durch die WGS-Reaktion gebildetes CO₂ und Wasserstoff im Verhältnis von etwa 1:1 auf. Die Mengen des aus der WGS-Reaktion resultierenden CO₂ und H₂ sind in den Spektren 4-2a und 4-2b etwa gleich groß.

Das im Temperaturbereich von 200 - 600°C desorbierte CO₂ in den Spektren der bei 300°C mit CO beladenen Proben (Abkühlung unter Argon → Entfernung von leichter gebundenem CO) kann nicht aus einer WGS-Reaktion stammen, da keine H₂-Desorption auftritt (Abbildung 4-3). Aus den Ergebnissen von Wildeboer [Wil 85] ist zu folgern, dass es sich hier um CO₂ handelt, dass bei der Vorbehandlung gebildet wurde und als Karbonat vom Zeolithen gespeichert wurde: im Produktstrom der CO-Hydrierung wurde CO₂ von der Autorin nachgewiesen; während der CO-Beladung bei 300°C bildet sich im

Reaktor CO_2 durch Abreaktion des präadsorbierten Sauerstoffs. Desorptionsmessungen an Proben mit präadsorbiertem CO_2 zeigen die Speicherfunktion des Zeolithen für CO_2 .

4.4 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der TD-Spektroskopie zur O_2 - und CO -Desorption von reduzierten PtX-Zeolithen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- bei der O_2 -Desorption wurde in zweifacher Hinsicht ein Teilchengrößeneffekt beobachtet:
 1. die 1-2 nm kleinen Platinteilchen adsorbieren den Sauerstoff stärker als die größeren Platinteilchen von vorwiegend 4 nm im Durchmesser.
 2. die kleineren Platinteilchen adsorbieren pro geometrischer Platinoberflächeneinheit mehr Sauerstoff als die größeren Platinteilchen.
- das am Platin (vorwiegend 4 nm-Teilchen) adsorbierte CO desorbiert überwiegend als CO_2 ; eine CO -Desorption ist nur in geringem Umfang zu beobachten.
- die Reaktion des adsorbierten CO zu CO_2 in der TDS kann auf zwei Wegen erfolgen:
 1. CO -Oxidation mit präadsorbiertem Sauerstoff (Gleichung (4-1))
 2. WGS-Reaktion mit im Zeolithen anwesendem Wasser (Gleichung (4-2))
- eine Desorption von Kohlenwasserstoffen tritt auch nach einer CO -Hydrierungsreaktion bei 300°C (und anschließender Abkühlung unter Argon auf Raumtemperatur) nicht auf.

Wie bei Wildeboer [Wil 85] wird vom Zeolithen als Karbonat gespeichertes CO_2 in der TDS gemessen

5. Zusammenfassung

Mit Hilfe der rechnergestützten Thermischen Desorptions-Spektroskopie (TDS) und der Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) wurde die Bildung der Metallphasen in $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -ausgetauschten X-Zeolithen untersucht. Die Ergebnisse zeigen, welches die wesentlichen Parameter für eine gezielte Variation der Platindispersion in PtX-Zeolithen sind:

1.) Der Verlauf des Autoreduktionsprozesses und die Platindispersion hängen in stark entwässerten PtX-Zeolithen vom Austauschgrad der Proben ab. Monomodale Platinphasen (nur ein Teilchengrößenverteilungsmaximum) werden z.B. bei der Autoreduktion im Vakuum nur in Proben mit einem sehr hohen oder mit einem geringen Austauschgrad erhalten:

- die Vakuum-Autoreduktion hochausgetauschter PtX-Zeolithe ($\alpha > 40\%$) führt zur Bildung 1-2 nm kleiner Platinteilchen im Zeolithinneren;
- die Vakuum-Autoreduktion gering ausgetauschter PtX-Zeolithe ($\alpha \ll 10\%$) ergibt vorwiegend etwa 3 nm große Platinteilchen im Inneren der Proben.
- In Proben mit einem mittleren Platingehalt weisen die Teilchengrößenverteilungen beide Maxima bei 1 nm und bei 3 nm auf (bimodale Platinphase).

Ausgehend von den experimentellen Ergebnissen wurde ein Vorschlag für die vom Platingehalt der Proben abhängigen Reduktionsmechanismen entwickelt.

2.) Die Platinphase wird wesentlich durch den Entwässerungsgrad der Proben zur Reduktionszeit bestimmt:

- stark entwässerte PtX-Zeolithe weisen eine vom Austauschgrad abhängige Platindispersion auf (s.o.), die bei schwächer entwässerten Proben nicht auftritt.
- Der hemmende Einfluß des Zeolithgitters auf die Wachstumsgeschwindigkeit von Platinteilchen, die die Größe der Superkäfige überschreiten, wird anscheinend mit zunehmender Entwässerung der Pro-

ben wirksam. Dies deutet darauf hin, daß das Wasser wesentlich am Abbau des die Teilchen umgebenden Gitters beteiligt ist.

- Wenn die Entwässerung der Proben erst zur Reduktionszeit erfolgt, führt die Wasserdesorption zu einem Herauswandern des Platins auf die äußeren Zeolithoberfläche.

3.) Eine einfache Möglichkeit zur gezielten Variation der Platindispersion bietet die Wahl des Reduktionsmediums:

- Die Autoreduktion unter Sauerstoff führt reproduzierbar und weitgehend austauschgradunabhängig zu ca. 1 nm kleinen Platinteilchen im Inneren der PtX-Zeolithe. Die Nachreduktion unter Wasserstoff zur Gewährleistung einer vollständigen Reduktion des Platins bewirkt in erster Linie eine Erhöhung der Teilchendichte und nur geringfügig ein weiteres Wachstum der Platinteilchen.
- Über die Autoreduktion von PtX-Zeolithen unter Schutzgas ist reproduzierbar und austauschgradunabhängig die Herstellung von etwa 4 nm großen Platinteilchen im Zeolithinneren zu erreichen.

Mit Hilfe eines einfachen Modells wurden Simulationsrechnungen zur Platinagglomeration in Zeolithen durchgeführt. Das Modell beruht im wesentlichen darauf, daß (entsprechend der Kelvin-Gleichung) die kleinsten Platinagglomerate einen sehr hohen Gleichgewichtsdampfdruck besitzen. Die Ergebnisse der Rechnungen bestätigen die aus den experimentellen Ergebnissen gezogenen Schlußfolgerungen, insbesondere die, daß die Beteiligung von Ionen am Agglomerationsprozeß zu einer hohen Platindispersion führt. Sie zeigen weiterhin, daß eine sehr langsame Reduktion (z.B. geringe Heizrate) eine geringere Platindispersion zur Folge haben kann.

Die TD-Spektroskopie ergab in Kombination mit der Röntgenstrukturanalyse Informationen über Strukturveränderungen, d.h. Kristallinität und Dealuminierung in der Zeolithmatrix in Abhängigkeit von den Parametern Brönstedacidität, Wasserdampf-Partialdruck und Temperatur.

Von den in der CO-Hydrierung eingesetzten Proben wurden keine Kohlenwasserstoffe in der TDS desorbiert. Die TDS von CO-beladenen PtX-Zeolithen zeigt, daß mit dem Restwasser im Zeolithen die Wassergas-shift-Reaktion abläuft.

Die TD-Spektroskopie O₂-beladener PtX-Zeolithe ergab einen Teilchengrößeneffekt; die ca. 1 nm kleinen Platinteilchen adsorbieren den Sauerstoff fester als die größeren Platinteilchen (ca. 3-5 nm).

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten TDS-Messungen wurde ein Konzept der rechnergestützten Datenerfassung und -Auswertung erarbeitet, das die Voraussetzung für die o.a. Auswertung und für den Umfang der Messungen schuf.

6. Literaturverzeichnis

- Atk 78 P.W. Atkins; "Physical Chemistry", (Oxford University Press, Oxford 1978)
- Barr 64 R.M. Barrer, M.B. Makki; Can. J. Chem. 42 (1964) 1481
- Barr 78 R.M. Barrer; "Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves", (Academic Press, London 1978)
- Bart 81 M.A. Barteau, E.I. Ko, R.J. Madix; Surf. Sci. 102 (1981) 99
- Bas 74 I.P. Basarow; "Thermodynamik" (3. Auflage), (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974) 286
- Beck 78 R. Becker; "Theorie der Wärme" (2. Auflage), (Springer-Verlag, Berlin 1978) 60
- Big 82 C.A. Bignozzi, C. Bartocci, A. Maldotti, V. Carassiti; Inorganica Chimica Acta 62 (1982) 187
- Bre 74 D.W. Breck; "Zeolite Molecular Sieves - Structure, Chemistry and Use", (John Wiley & Sons, New York 1974)
- Bria 84 C.E. Briant, R.W.M. Werdle, D.M.P. Mingos; J. Organomet. Chem. 267 (3), (1984) 49
- Brie 82 S. Briesche-Gülban, H. Kompa, H. Schrübbbers, G. Schulz-Ekloff; React. Kinet. Catal. Lett. 20 (1982) 7
- BTa 85 Y. Ben Taarit; Acta Phys. Chem. 31 (Szeged 1985) 619 und die dort zitierte Literatur
- DaB 73 R.A. Dalla Betta, M. Boudart; "Proc. 5th Intern. Congr. Catalysis", Ed.: J.W. Hightower, Miami Beach 1972, 1 (1973) 329
- Dob 67 G.C. Dobinson, R. Mason, G.B. Robertson; Chem. Commun. (1967) 739
- Exn 78 D. Exner; Diplomarbeit, Universität Bremen, 1978
- Exn 80 D. Exner, N. Jaeger, G. Schulz-Ekloff; Chem.-Ing.-Tech. 52 (1980) 734
- Exn 82a D. Exner, N. Jaeger, K. Möller, G. Schulz-Ekloff; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 78 (1982) 3537
- Exn 82b D. Exner, N. Jaeger, R. Nowak, H. Schrübbbers, G. Schulz-Ekloff; J. Catal. 74 (1982) 188
- Exn 82c D. Exner, N.I. Jaeger, K. Möller, R. Nowak, H. Schrübbbers, G. Schulz-Ekloff, P. Ryder; Stud. Surf. Sci Catal. 12 (1982) 205

- Exn 83 D. Exner, N.I. Jaeger, R. Nowak, G. Schulz-Ekloff, P. Ryder; "Proc. 5th Intern. Symp. Heterogeneous Catalysis" (Varna 1983) part II, 13
- Exn 84 D. Exner, N.I. Jaeger, R. Nowak, G. Schulz-Ekloff, P. Ryder; "Proc. 6th Intern. Zeolite Conference", Ed.: A. Bisio und D.M. Olson (Butterworths Scientific, Guildford 1984) 387
- Gal 74 P. Gallezot, R. Beaumont, D. Barthomeuf; J. Phys. Chem. 78 (1974) 1550
- Gal 79 P. Gallezot; Catal. Rev.-Sci.Eng. 20 (1979) 121
- Gal 80 P. Gallezot; in: "Catalysis by Zeolites", Ed.: B. Imelik et al., (Elsevier, Amsterdam 1980) 227
- Gat 81 H.C. Gatos; Surf. Sci. 106 (1981) 459
- Gel 75 W. Gellert, D. Baresel, G. Schulz-Ekloff; Bosch Technische Berichte 5 (1975) Heft 3, Seite 127
- Hard 69 R. van Hardeveld, F. Hartog, Surf. Sci. 15 (1969) 189
- Hart 73 F.R. Hartley; "The Chemistry of Pt and Pd", Appl. Sci. Publ. Ltd. (London 1973) 112
- HoW 60 Hollemann-Wiberg, "Lehrbuch der anorg. Chemie", Walter de Gruyter & Co., Berlin (W) 1960
- Ich 84 S. Ichikawa, H. Poppa, M. Boudart, ACS Symp. Ser. 248 (1984) 439
- Imb 84 R. Imbihl; Dissertation, Universität München, 1984
- Ime 80 B. Imelik, C. Naccache, Y. Ben Taarit, J.C. Vedrine, G. Coudurier, H. Praliaud (Eds.), "Catalysis by Zeolites", Stud. Surf. Sci. Catal. 5 (1980)
- Jac 77 P.A. Jacobs; "Carboniogenic Activity of Zeolites", (Elsevier, Amsterdam 1977)
- Jac 79 P.A. Jacobs, H.K. Beyer; J. Phys. Chem. 83 (1979) 1174
- Jac 82 P.A. Jacobs; Stud. Surf. Sci. Catal. 12 (1982) 205
- Jae 80 N. Jaeger, U. Melville, R. Nowak, H. Schröbbers, G. Schulz-Ekloff; "Catalysis by Zeolites", Ed.: B. Imelik et al. (Amsterdam 1980) 335
- Jae 84 N.I. Jaeger, P.L. Ryder, G. Schulz-Ekloff; "Structure and Reactivity of Modified Zeolites", Ed.: P.A. Jacobs et al. (Elsevier, Amsterdam 1984) 299
- Jae 86 N.I. Jaeger, G. Schulz-Ekloff, A. Svensson (zur Publikation eingereicht)

- Ker 69 G.T. Kerr; J. Catal. 15 (1969) 200
- Kle 84 A. Kleine, P.L. Ryder, N. Jaeger, G. Schulz-Ekloff; 8th European Congr. on Electron Microscopy, Budapest, Ungarn, 1984
- Kle 85 A. Kleine, P.L. Ryder, N. Jaeger, G. Schulz-Ekloff; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 (in Druck)
- Küh 73 G.H. Kühl; in "Proc. 3rd Int. Conf. on Molecular Sieves", Ed.: J. B. Uytterhoeven (Zürich, 1973) 227
- Lai 63 K.J. Laidler; "Reaktionskinetik I", (Bibliographisches Institut, Mannheim, 1963)
- Mar 80 L. Marosi; Angew. Chem. 92 (1980) 759
- Nac 84 C. Naccache. Y. Ben Taarit; in "Zeolites: Science and Technology", Ed.: F.R. Ribeiro et al., Nato ASI Ser. E, Nr. 80 (Martinus Nijhoff Publ., The Hague, 1984) 373
- Nag 79 J.N. Nagy, M. van Eenoo, E.G. Derouane; J. Catal. 58 (1979) 230
- Nor 75 P.R. Norton; Surf. Sci. 47 (1975) 98
- Ost 76 J.J. Ostermaier, J.R. Katzer, W.H. Manogue; J. Catal. 41 (1976) 277
- Pou 73 M.L. Poutsma, S.R. Schaffer; J. Phys. Chem. 77 (1973) 158
- Rab 76 J.A. Rabo; ACS Monograph 171 (Washington D.C., 1976)
- SchE 82 G. Schulz-Ekloff, D. Wright, M. Grunze; Zeolites 2 (1982) 70
- Schl 69 E.G. Schlosser; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73 (1969) 358
- Schw 82 J. Schweckendiek; Dissertation, Universität Bremen, 1982
- Smu 75 M. Smutek, S. Černý, F. Buzek; Adv. Catal. 24 (1975) 343
- Sve 85 A. Svensson; Diplomarbeit, Universität Bremen, 1985
- Uyt 65 J.B. Uytterhoeven, L.G. Christner, W.K. Hall; J. Phys. Chem. 69 (1965) 2117
- Uyt 78 J.B. Uytterhoeven; "Proc. Symp. Zeolites", Acta Physica et Chemica (Szeged 1978) 53
- Ved 73 J.C. Vedrine, A. Abou-Kais, J. Massardrier, G. Dalmai-Imelik; J. Catal. 29 (1973) 120
- Wil 85 G. Wildeboer; Dissertation, Universität Bremen, 1985 (in Druck)
- Wyn 80 P. Wynblatt; in "Growth and Properties of Metal Clusters", Ed.: J. Bourdon (Elsevier, Amsterdam 1980) 15

A N H A N G A

A. Kohlenwasserstoff-Gemischanalyse anhand gering aufgelöster Massenspektren dynamischer Prozesse

Die Massenspektren von Kohlenwasserstoff (KW)-Gemischen, die bei der Thermischen Desorptions-Spektroskopie von Katalysatoren nach ihrem Einsatz in der CO-Hydrierung erwartet wurden, sind auf die im Abschnitt 1.2 dieser Arbeit beschriebene Weise nicht zu analysieren; eine massenspektrometrische Analyse anhand eindeutig einer Substanz zuzuordnender Peaks (unique peaks) ist bei gering aufgelösten KW-Gemischspektren nicht möglich. Der Einsatz eines Gaschromatographen war ebenfalls auszuschließen, da bei der Verfolgung dynamischer Prozesse wie der Thermischen Desorptions-Spektroskopie eine zeitliche Auflösung der Messungen von wenigen Minuten oder u.U. sogar im Sekundenbereich erforderlich ist.

Da andererseits hochauflösende Massenspektroskopie sehr aufwendig und teuer ist, wurde geprüft, inwieweit mit Hilfe des vorhandenen, rechnergekoppelten, einfachen Quadropol-Massenspektrometers (QMS) (geringe Auflösung, geringer Preis) eine Analyse kurzkettiger KW-Gemische möglich ist. Dabei interessierte besonders, inwieweit auf die Mittelung über mehrere Spektren verzichtet werden kann, um die geforderte zeitliche Meßauflösung zu gewährleisten.

A. 1 Analysekonzept

Während vor allem zum Problem der Analyse komplexer Massenspektren langkettiger KW mehrere Ansätze vorgeschlagen werden [1,2] ist die Analyse kurzkettiger KW-Gemische vergleichsweise einfacher bzw. überschaubarer [3,4,5]. Mit Hilfe der in einem Spektrenkatalog enthaltenen Eichspektren aller grundsätzlich möglichen Substanzen wird ein unbekanntes Gemischspektrum durch Linearkombination simuliert. Die Koeffizienten dieser Linearkombination ergeben die gesuchten Anteile der entsprechenden Substanzen im Gemisch. An die Auflösung der Massenspektren werden hierbei keine besonderen Bedingungen gestellt.

Da Meßwerte in der Regel mit Fehlern behaftet sind, ist eine fehlerfreie Linearkombination des Gemischspektrums aus den Eichspektren nicht möglich. Entscheidend für die Güte einer Analyse sind neben der Meßgenauigkeit die Kriterien, nach denen die Fehler bei der Linearkombination minimiert werden. Wenn f_i der Fehler bei der Linearkombination des i -ten Peaks ist, kann z.B. sowohl die Summe über die Fehlerquadrate $\sum f_i^2$ minimiert werden (least squares) als auch die Summe über die Absolutfehler $\sum |f_i|$ oder der maximale Absolutfehlerbetrag $|f_i|_{\max}$ [3]. Weitere entscheidende Fehlerminimierungskriterien werden im Folgenden noch beschrieben.

Insbesondere wegen der Randbedingung, möglichst genaue Analysen einzelner Spektren zu erreichen, sollten alle Massenzahlen in die Analyse einbezogen werden, für die mindestens eine Substanz des Kataloges einen Peak aufweist [s.a. 3,4]. Soweit die Meßfehler innerhalb eines Spektrums stochastisch sind (Meßwertstreuung), kann dadurch der Analysenfehler verringert werden ("Mittelung innerhalb eines Spektrums").

A. 1.1 Randbedingungen / Voraussetzungen

Bei der Gemischanalyse mittels eines Spektrenkataloges müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

- Der Katalog muß vollständig sein, d.h. er muß alle Substanzen beinhalten, die prinzipiell im Gemisch auftreten können.
- Die Meßbedingungen (z.B. Betriebsart des MS, Temperatur der Ionenquelle) müssen zur Katalogbildungszeit und zur Meßzeit gleich sein, sofern sie die Form der Spektren (relative Peakhöhen) beeinflussen.
- Die Partial-Ionenströme eines Stoffgemisches sollen sich additiv überlagern (molekulares Einströmen in die Ionenquelle).

Gemische, die in ihrer Zusammensetzung relativ konstant sind, können als eine Komponente in den Katalog eingehen (z.B. Isomere).

A. 1.2 Experimentelles

Die Massenspektren wurden mit einem Restgasanalysator Q200 der Firma Leybold Heraeus gemessen (Massenzahl 1-200, $\Delta m \leq 1$, Elektronenstoß-ionisation - 120eV, SEV-Meßkopf). Die Auswertung der Spektren erfolgte über einen 12 Bit AD-Converter auf eine PDP 11/03(64 kByte) unter RT 11 der Firma Digital nach Zwischenspeicherung als Linienspektren (→ Datenreduktion) auf Floppy Disc (siehe Abschnitt 1 dieser Arbeit). Die Programme sind in Fortran IV geschrieben.

Die Spektren wurden bei einem Restgasdruck von 10^{-3} mPa im Druckbereich bis maximal 10^{-1} mPa aufgenommen. Die Scanzeit betrug 3 Sekunden, der Massenzahlbereich 1-60. Der Spektrenkatalog enthält folgende Substanzen: Wasserstoff, Helium, Wasser, Kohlenmonoxid, Stickstoff, Sauerstoff, Argon, Kohlendioxid, Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen, 1,3-Butadien, n-Butan, iso-Butan und die Butenisomere: 1-, cis-2-, trans-2- und iso-Buten. Die Massenzahlen sind: 58-49, 44-36, 32, 30-24, 22, 20-12, 4, 2 und 1.

A. 1.3 Analyseverfahren

Gesucht ist die Linearkombination des Gemischspektrums aus den Eichspektren des Kataloges:

$$A \cdot C = M \quad (1)$$

Dabei ist:

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} \dots a_{1k} \dots a_{1l} \\ \vdots \\ a_{i1} & & a_{il} \\ \vdots \\ a_{n1} \dots a_{nk} \dots a_{nl} \end{pmatrix}$$

Spektrenkatalog mit Substanzindex

$k = 1, \dots, l$ und Massenzahlindex

$i = 1, \dots, n$

$$M = \begin{pmatrix} m_1 \\ \vdots \\ m_i \\ \vdots \\ m_n \end{pmatrix} \quad \text{Gemischspektrum}$$

$$C = \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_k \\ \vdots \\ c_l \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{Anteile der Substanzen im Gemisch} \\ \text{bzw. Koeffizienten der Eichspektren} \\ \text{in der Linearkombination.} \end{array}$$

Durch die Berücksichtigung aller Peaks ist $n > l$ und das Gleichungssystem (1) ist überbestimmt (40×20 Matrix). Wenn die Spektren Meßfehler enthalten, ist eine fehlerfreie Linearkombination des Gemisch-Spektrums aus den Katalogspektren nicht möglich. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit der Fehlerminimierung, für die hier der least squares Ansatz

$$\sum_{i=1}^n f_i^2 \stackrel{!}{=} \min \quad (2)$$

gewählt wurde. Mit dem Fehlervektor

$$F = \begin{pmatrix} f_1 \\ \vdots \\ f_i \\ \vdots \\ f_n \end{pmatrix} = M - A \cdot C \quad (3)$$

und den aus (2) folgenden partiellen Ableitungen

$$\frac{\delta}{\delta c_k} \sum_{i=1}^n f_i^2 \stackrel{!}{=} 0 \quad (2')$$

erhält man die k Normalgleichungen [z.B. 6]:

$$A^T \cdot F = 0 \quad (4)$$

mit A^T = Transponierte von A und 0 als Nullvektor mit k Komponenten.

Einsetzen von (3) in (4) ergibt:

$$A^T \cdot A \cdot C = A^T \cdot M \quad (5)$$

oder mit den Definitionen

$$A^T \cdot A = B \quad \text{und} \quad A^T \cdot M = I$$

das lineare Gleichungssystem:

$$B \cdot C = I \quad (6)$$

mit der quadratischen Matrix B. Die Lösung von (6) ergibt die c_k , für welche die Summe der Fehlerquadrate bei der Linearkombination (1) des Gemischspektrums aus den Katalogspektren minimal ist.

A. 1.4 Modifizierungen des Analyseverfahrens

Folgende, für die Güte der Analysen entscheidende Modifizierungen wurden vorgenommen:

- Betrachten wir ein fehlerbehaftetes Massenspektrum als Überlagerung eines fehlerfreien Spektrums mit einem "Streufehler-Spektrum", so kann das Streufehlerspektrum Ähnlichkeiten mit negativen Eichspektren^{*)} und/oder mit Differenzspektren der Katalogspektren aufweisen. Dies führt in der Regel zu negativen c_k bei der Lösung von (6), verbunden mit sehr fehlerhaften positiven c_k . Ein sinnvolles Kriterium für die Fehlerminimierung kann aber nur darin bestehen, die Linearkombination ohne die

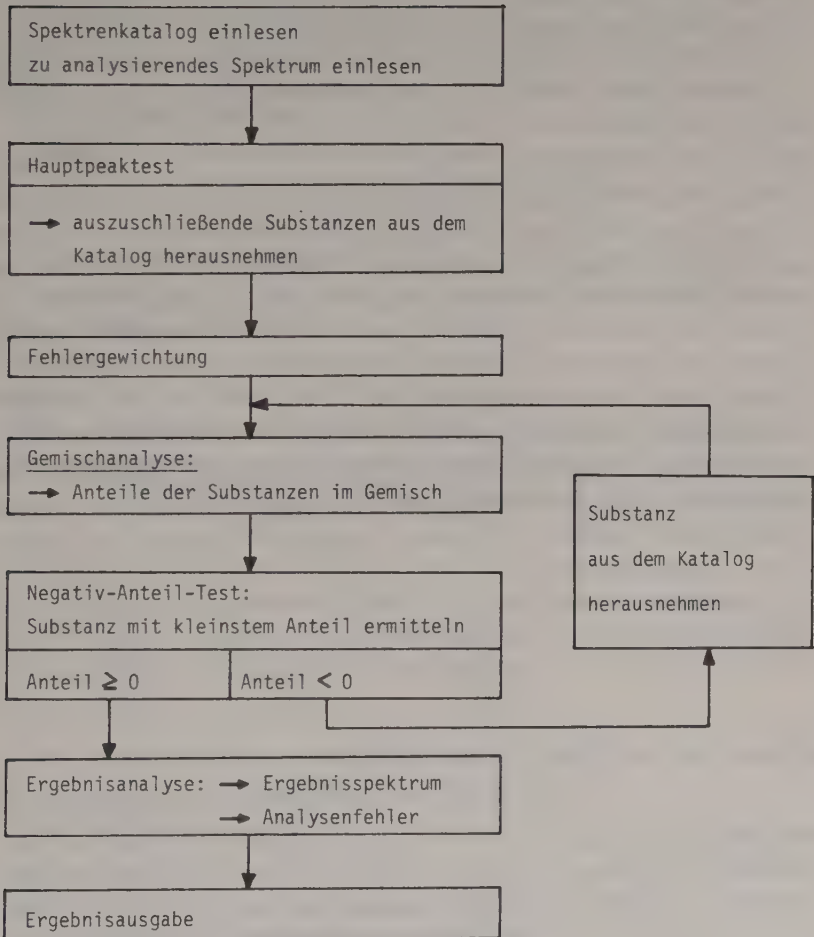
^{*)} Eichspektren mit negativen Vorzeichen

Verwendung negativer Anteile zu erreichen. Fausett und Weber verwenden deshalb Algorithmen, die nur positive c_k erlauben. Allerdings treten dabei schon bei der Analyse fehlerfreier, simulierter Gemischspektren erhebliche Analysenfehler auf [3]. Besser ist es, nach der Lösung von (6) jeweils die Substanz mit dem negativsten c_k aus dem Katalog herauszunehmen und die Analyse zu wiederholen (vergleiche Schorr et.al. [4]^{*)}). Diese sukzessive Entfernung von Substanzen aus dem Katalog führt zwar zwangsläufig zu geringfügig größeren Fehlern bei der Linearkombination des Gemischspektrums (entsprechend (1)), bewirkt aber eine deutliche Verbesserung der Analysequalität. Sie stellt eine zentrale Bedingung für die Gewährleistung möglichst guter Analysen dar.

- Es wurden statt der absoluten Fehler f_i die relativen Fehler berücksichtigt, damit nicht die hohen Peaks samt ihrer Meßfehler das Analyseergebnis dominieren. Dies ist wichtig, wenn die interessierenden Produkte vergleichsweise geringe Konzentrationen gegenüber den Edukten bzw. dem Trägergas aufweisen. Hierzu werden vor Beginn der Analyse die Zeilen der Matrix A und des Vektors M durch die entsprechenden m_i dividiert; M ist danach ein Einheitsvektor mit n Komponenten.
- Eine spezifische Bewertung der relativen Fehler f_i in dem Verfahren wird über eine Bewertungskurve erreicht, die dem i-ten Fehler in Abhängigkeit von der Größe des ursprünglichen (nicht auf eins normierten; s.o.) i-ten Meßwertes m_i einen Bewertungsfaktor zuweist. Dabei bekommen (relative) Fehler bei der Simulation von Peaks im Rauschbereich sehr kleine Bewertungsfaktoren; mit zunehmender Größe der Peaks wächst der Bewertungsfaktor. Übersteuerte Peaks und Peaks der Größenordnung um Null wird die Bewertung Null zugewiesen. Dieser Bewertungskurve liegt eine Untersuchung der Streubreite der relativen Fehler in Abhängigkeit von der Höhe der Partialionenstrommeßwerte für das eingesetzte QMS zugrunde.

^{*)} In dem Verfahren von Schorr et al. ist die Schwelle zugelassener c_k -Werte statt 0 geringfügig höher.

Abbildung 1: Analyseschema



Diese Fehlerbewertung kann dazu führen, daß bei Massenzahlen mit dem Meßwert Null in der Linearkombination Peaks auftreten, die wir als "Fehlpeaks" bezeichnen. Diese sind zu vermeiden, indem nach der Herausnahme der verantwortlichen Substanz aus dem Katalog eine erneute Analyse durchgeführt wird. Eine andere Möglichkeit, Fehlpeaks weitgehend zu vermeiden, ist, die f_i bei Massenzahlen mit Meßwerten um Null doch zu bewerten, wobei allerdings ein Kompromiß getroffen werden muß zwischen der völligen Vermeidung von Fehlpeaks einerseits und der Unempfindlichkeit der Analyse gegen das Untergrundspektrum andererseits. In den folgenden Tests wurde letztere Möglichkeit realisiert.

- Zur Beschleunigung des Verfahrens wird vor Beginn der Analyse eine Vorauswahl durchgeführt: Substanzen, die ihren Peak bei einer Massenzahl besitzen, für die das Gemischspektrum keinen Peak aufweist, werden aus dem Katalog herausgenommen. (Eine erweiterte Vorauswahl, die gleichzeitig zur Vermeidung von Fehlerpeaks beiträgt, wird von Fausett und Weber angegeben: dort werden alle Substanzen vorab aus dem Katalog herausgenommen, deren nennenswerte Anwesenheit im Gemisch irgendwo einen signifikant höheren Peak ergeben würde als im Gemischspektrum gemessen wurde [3].)

A. 2 Testergebnisse

Das Analysenverfahren wurde in drei Phasen getestet: 1) Funktionstest anhand der Analyse fehlerfreier, aus den Katalogspektren simulierter Gemischspektren; 2) Fehlerempfindlichkeit des Verfahrens anhand der Analyse simulierter Gemischspektren mit simulierter Meßwertstreuung und 3) Leistungsfähigkeit in Kombination mit dem Q200 anhand der Analyse realer Gemischspektren.

zu 1)

Bei der Analyse fehlerfreier Gemischspektren liefert das Verfahren auch bei einfacher Rechengenauigkeit erwartungsgemäß fehlerfreie Analysenergebnisse (bei Angabe der Gemischanteile in % bis auf mehrere Stellen nach dem Komma). Dies ist ein eindeutiger Vorteil gegenüber dem von Fausett und Weber [3] beschriebenen Verfahren.

zu 2)

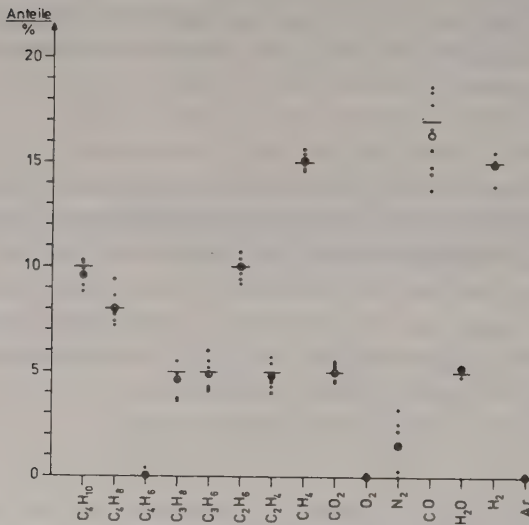
Es wurden simulierte Gemischspektren analysiert, bei denen eine Streuung der Meßwerte zwischen 0 und ± 10 % simuliert wurde. Abbildung 2 zeigt ein Beispiel, in dem das Streuverhalten des eingesetzten Q200 simuliert wurde; die Streuung der relativen Peakhöhen um maximal ± 5 % im oberen Partialionenstrommeßbereich wurden über einen Zeitraum von 2 Monaten ermittelt. Abbildung 3a zeigt ein entsprechendes Beispiel für ein Gemisch, welches auch als reales Testgemisch eingesetzt wurde; Abbildung 4a zeigt Analysenergebnisse von Eichspektren mit gleicher Streufehlersimulation.

Insgesamt lassen sich die Ergebnisse der Analyse simulierter Gemischspektren mit Streufehlersimulation wie folgt zusammenfassen:

- Die Streubreiten der ermittelten Anteile sind bei den einzelnen Substanzen des Kataloges sehr unterschiedlich; relativ hohe Streubreiten treten erwartungsgemäß bei denjenigen Substanzen auf, deren Spektren sich weitgehend ähneln (vergleiche auch Schorr et.al. [4]).

- Die Zuverlässigkeit der Analysenergebnisse einzelner Gemischspektren läßt sich grob aus der Streubreite der Meßwerte abschätzen: bei einer Streuung der Meßwerte von maximal $\pm n$ % des Partialionenstrommeßbereiches lagen die größten Streubreiten der ermittelten Anteile bei maximal $\pm 0,01 n$ für die in ihren Spektren extrem ähnlichen Butenisomere. Für alle anderen Substanzen waren die Streubreiten um mindestens Faktor 2 geringer.

Abbildung 2: Analysenergebnisse bei Analyse einzelner, simulierter Gemischspektren mit simulierter Meßwertstreuung von maximal ± 5 % des Partialionenstrommeßbereiches: — simulierte Anteile, • ermittelte Anteile, o Mittelwerte der (jeweils 8) ermittelten Anteile



zu 3)

Ein Beispiel für die Analyse realer Gemischspektren zeigt Abbildung 3b. Wie beispielhaft aus dem Vergleich der Abbildungen 3a und 3b bzw. 4a und 4b hervorgeht, stimmen die Analysenergebnisse der mit dem Q200 gemessenen Spektren weitgehend mit den Ergebnissen überein, wie sie für simulierte Spektren mit Streufehlersimulationen von maximal ± 5 % des Partialionenmeßbereiches auch erzielt wurden.

Abbildung 3: Analysenergebnisse einzelner Spektren des Gemisches $\text{CO}:\text{CH}_4:\text{C}_2\text{H}_4:\text{C}_2\text{H}_6 = 70:10:10:10$

a) simuliertes Gemisch mit simulierter Streuung der Meßwerte von max. $\pm 5\%$ und simulierter Rauschbreite von $\pm 5\%$ des Partialionenstrommeßbereiches

b) reales Gemisch, gemessen mit Q200

— Anteile im Gemisch
• ermittelte Anteile
o Mittelwerte der ermittelten Anteile (jeweils 5)

— simulierte Anteile
• ermittelte Anteile
o Mittelwerte der ermittelten Anteile (jeweils 8)

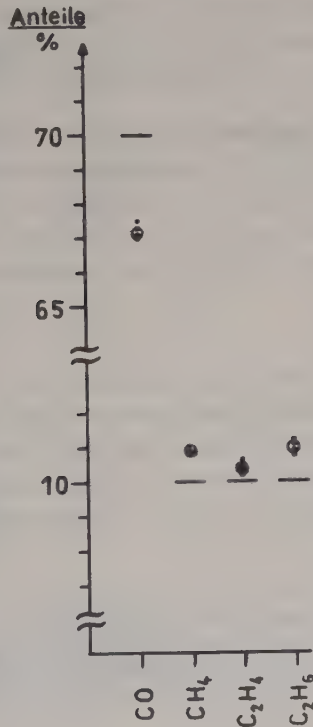
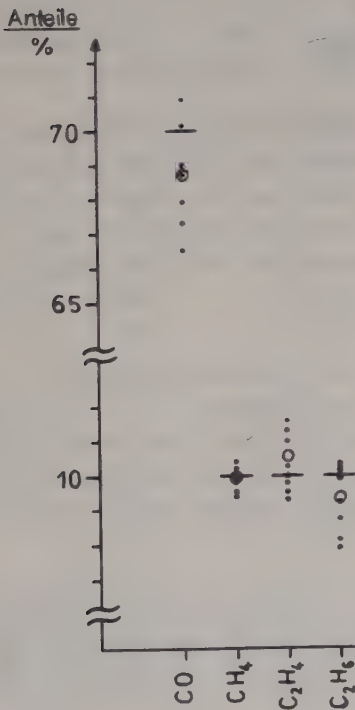


Abbildung 4: Analysenergebnisse von Eichgas-Spektren

a) Katalogspektren mit simulierter Streuung der Meßwerte von max. $\pm 5\%$ und simulierter Rauschbreite von $\pm 5\text{‰}$ des Partialionenstrommeßbereiches

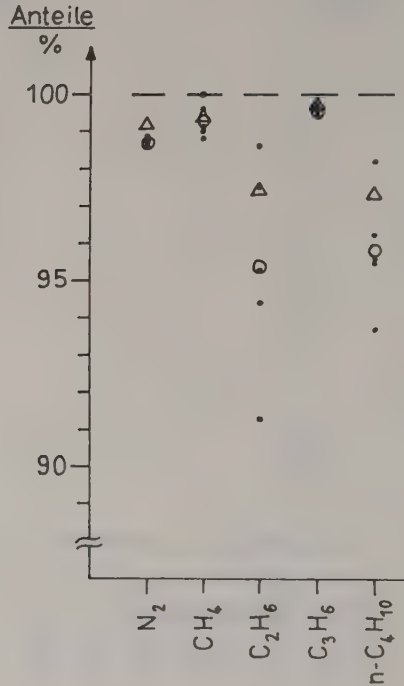
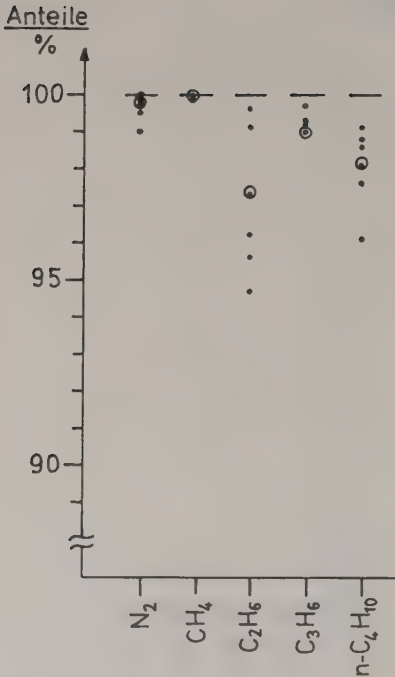
— 100 %

- ermittelte Anteile
- o Mittelwerte der ermittelten Anteile (jeweils 5)

b) Eichspektren verschiedener Meßserien über einen Zeitraum von 2 Monaten

— 100 %

- ermittelte Anteile
- o Mittelwerte der ermittelten Anteile (jeweils 5)
- Δ ermittelte Anteile bei Mittelung der jeweils 5 Spektren.



A. 3 Schlußfolgerungen und Perspektive

Die Ergebnisse zeigen, daß durch den Einsatz geeigneter, rechnergestützter Verfahren selbst einfachste und billigste Massenspektrometer wie das Q200 zur Analyse nicht zu komplexer Gasgemische eingesetzt werden können. Insbesondere für Einsatzbereiche, in denen die Möglichkeit zur Erfassung mehrerer, gleicher Spektren zwecks Analyse gegeben ist, bedeutet dies eine relativ billige und schnelle Analytikmethode; die Ergebnisse von Schorr et al. [4] zeigen, daß in diesem Fall eine ausgezeichnete Analysengenauigkeit möglich ist. Sie wird erreicht durch die Mittelung mehrerer Spektren und durch eine Fehlerbewertung, die proportional zum Kehrwert der für die einzelnen Massenzahlen ermittelten Standardabweichung ist. Für schnelle Prozesse bietet sich eine entsprechende, allerdings etwas aufwendigere Möglichkeit an, die Analysengenauigkeit zu erhöhen: statt der Mittelwerte werden über einen bestimmten Meßintervall die Ausgleichskurven für die einzelnen Partialionenstromkurven ermittelt. Grundlage für die Fehlerbewertung sind dann die Standardabweichungen von den Ausgleichskurven.

Eine weitere Bewertungsmöglichkeit zur Optimierung der Analysengenauigkeit wird von Mc Lafferty an Venkataraghavan vorgeschlagen [2]: eine Fehlergewichtung in Abhängigkeit vom Grad der uniqueness eines Peaks^{*)}. Eigene Tests haben gezeigt, daß gerade bei Gemischen sehr ähnlicher Substanzen (hier Buten-Isomere) die Analysengenauigkeit stark von einer solchen Fehlerbewertung abhängt.

Diese Optimierungsmöglichkeiten für die Analysengenauigkeit reichen jedoch nur soweit, wie die auftretenden Meßfehler stochastischer Natur sind. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, systematische Abweichungen von dem im Spektrenkatalog definierten Funktionsstandard zu ermitteln und gegebenenfalls mittels des Rechners automatisch zu korrigieren. Durch Calibrierung mittels

^{*)} Wie bei der von Schorr et al. [4] durchgeführten Bewertung werden also die Fehler bei der Linearkombination der einzelnen Peaks in Abhängigkeit von dem Informationsgehalt dieser Peaks bewertet. Der Informationsgehalt hängt nämlich z.B. von dem Grad der uniqueness einerseits und der Messwertstreuung andererseits ab.

eines GC lassen sich u.U. sogar Entmischungseffekte am Gaseinlaß (bei der Verfolgung von Reaktionen unter Normaldruck) automatisch vom Rechner ausgleichen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde auf eine Optimierung des Analyseverfahrens über den beschriebenen Stand hinaus verzichtet, nachdem sich gezeigt hatte, daß eine Kohlenwasserstoff-Desorption bei den untersuchten Proben nicht auftrat (siehe Abschnitt 4 der Arbeit). Die Testergebnisse zeigen jedoch, daß eine Weiterentwicklung des Verfahrens auf die oben beschriebene Weise sehr erfolgversprechend ist, zumal es sich dabei nur um vergleichsweise geringfügige Erweiterungen der bereits vorliegenden Arbeiten handelt. Das Analyseverfahren eröffnet die Möglichkeit, die Produktspektren dynamischer Prozesse wie z.B. der Formierungsphase von Katalysatoren in der CO-Hydrierung oder oszillierender chemischer Reaktionen mit einem vergleichsweise geringen apparativen und finanziellen Aufwand zu untersuchen.

A.4 Literaturverzeichnis zur Gemischanalyse

- [1] z.B. - M.F. Delaney, F.V. Warren Jr. and J.R. Hallowell Jr.
Anal. Chem. 1983, 55, 1925-1929
(→ Library searching)
- K.S. Haraki, R. Venkataraghavan and F.W. Mc Lafferty
Anal. Chem. 1981, 53, 386-392
(→ Self-Trainig Interpretive and Retrieval System)
- D.D. Speck, R. Venkataraghavan and F.W. Mc Lafferty
Organic Mass Spectrometry Vol. 13, No. 4, 1978, p. 209
(→ Quality Index)
- R.W. Rozett and E. McLaughlin Petersen
Anal. Chem. 1975, 47 2377-2384
(→ Factor Analysis)
- J.Mck. Halket and R.I. Reed
Organic Mass Spectrometry 1976, Vol. 11, 881-887
(→ Matrix Rank Analysis)
- R. Hoogerbrugge, S.J. Willig and P.G. Kistemaker
Anal. Chem. 1983, 55, 1710-1712
(→ Discriminant Analysis)
- D.D. Tunnicliff and P.A. Wadsorth
Anal. Chem. 1973, 45, 12-20
(→ Pattern Separation)
- [2] F.W. Mc Lafferty and R. Venkataraghavan
ACS Symposium Series 70 (1978) p. 310-324
(→ Probability Based Matching)
- [3] D.W. Fausett and J.H. Weber
Anal. Chem. 1978, 50 722-731
- [4] W.K. Schorr, H. Duschner and K. Starke
Anal. Chem. 1982, 54, 671-674
- [5] D.D. Tunnicliff and P.A. Wadsworth
Anal. Chem. 1965, 37, 1082-1085
- [6] H. Margenau and G.M. Murphy
"The Mathematics of Physics and Chemistry",
2nd ed, D. van Nostrand Co, Princeton NJ 1956

A N H A N G B

B. Programm AGGSIM zur Simulation der Platinagglomeration

in X-Zeolithen

```

***** AGGSIM.FORT77 *****
*
* SIMULIERT DIE AGGLOMERATION VON PLATINATOMEN ZU METALLTEILCHEN
* IN PTX-ZEOLITHEN (STOSSVOLUMEN=20*20*20=8000 NM**3 BZW.512 EINH.ZELEN
*
* VARIABLEN IM HAUPTPROGRAMM:
* A      = ZAHL D.I.1 ZEITINT. A.E. TEILCHENSPEZ.ADSORB. ATOME
* AGES   = ZAHL ALLER IN 1 ZEITINTERVALL ADSORBIERTEN ATOME
* ALPHA  = AUSTAUSCHGRAD IN PROZENT
* AZK(NPKTE) = VEKTOR FUER ATOMZAHL-KURVE
* C      = PROPORTIONALITAETSKONSTANTE BZW. STOSSFAKTOR
* ERGFI  = NAME DER ERGEBNIS-DATEI
* FEHFI  = NAME DER DATEI FUER FEHLERMELDUNGEN
* FEHL   = FEHLERFLAG
* H(I)   = HAFTKOEFFIZIENTEN-VEKTOR
* H1     = HAFTKOEFFIZIENT AN TEILCHENSPEZIES 1
* H2     = HAFTKOEFFIZIENT AN TEILCHENSPEZIES 2
* HEMM   = HEMMFAKTOR
* HIOH   = HAFTKOEFFIZIENT AN IONEN
* I      = ZAHL DER ATOME IM TEILCHEN (MAX. 10000.)
* I1     = ZAHL DER ATOME IN DER TEILCHENSPEZIES 1
* I2     = ZAHL DER ATOME IN DER TEILCHENSPEZIES 2
* NOW    = FLAG F.D. SPEICHERUNG DER KURVENWERTE
* NPKTE  = ZAHL DER PUNKTE PRO KURVE
*
*   ACHTUNG: DIMENSION VON AZK,RRK,UND TZK BEACHTEN !
*
* NRW    = NUMMER EINES KURVENWERTES
* P       = PRAEEXP. FAKTOR FUER REDUKTIONSKATEN-KURVE
* PROZI   = PROZ. ANTEIL D. BEIM KOMPLEXZERFALL NICHT REDUZ. IONEN
* R       = EXP.-KONSTANTE FUER REDUKTIONSKATEN-KURVE
* REDION  = ZAHL DER IN EINEM ZEITINTERVALL REDUZIERTEN IONEN
* RK(NPKTE) = VEKTOR FUER REDUKTIONSKATEN-KURVE
* S       = ZAHL D.I.1 ZEITINT. A.E. TEILCHENSPEZ. GESTOSS. ATOME
* SGES    = ZAHL ALLER IN 1 ZEITINTERVALL GESTOSSENEN ATOME
* SQ(I)   = STOSSQUERSCHNITT-VEKTOR
* SQION   = STOSSQUERSCHNITT IN NM BEIM STOSS MIT IONEN
* TIME    = NUMMER DES ZEITINTERVALLES
* TMAX    = LAUFZEIT BZW. NUMMER DES LETZTEN ZEITINTERVALLES
* TRAST   = ZEITRASTER IN DER GRAPHIK
* TZK(8,NPKTE) = VEKTOR FUER 8 TEILCHENZAHL-KURVEN
* VORRAT  = HILFSVARIABLE (=Z(I)): ATOMVORRAT IN EINEM ZEITINT.
* Z(I)    = ZAHL DER TEILCHEN MIT I ATOMEN
* ZION    = ZAHL DER IONEN OHNE LIGANDEN
* ZKION   = ZAHL DER PT2+ KOMPLEX-IONEN
*
* ZUSAETZL. VARIABLEN I.D. ROUTINE "VEKBER":
* D       = DURCHMESSER EINES TEILCHENS IN NM
* D1      = DURCHMESSER EINES ATOMES (GERUNDIET)
* X,Y     = HILFSVARIABLE. F. HAFTKOEFFIZIENTEN-KURVE
*
* ZUSAETZL. VARIABLEN I.D. ROUTINE "CHECK":
* TALT    = LETZTES ZEITINTERVALL
*
* ZUSAETZL. VARIABLEN I.D. ROUTINE "NMRAST":
* D       = DURCHMESSER EINES TEILCHENS IN NM
* GV(NMR) = TEILCHENZAHL-VEKTOR F. NM-RASTER (HILFSVARIABLE)
* NMR     = NM-RASTER
*
* ----- D. EXNER -----

```

```

*
REAL      TZK(9,150),AZK(150),RRK(150)
REAL      H(10000),SQ(10000),Z(10000)
REAL      ALPHA,R,P,H1,H2,C,HEMM,TMAX,TIME
REAL      ZKION,REDION,TRAST,S,SGES,A,AGES
REAL      PROZI,HION,ZION,SQION,VORRAT
INTEGER    I,I1,I2,NPKIF,NRW
CHARACTER  ERGFIL*16,FEHFIL*16
LOGICAL    NOW,FEHL

*
* LAUFDATEN :
DATA TZK/1200*-1./,AZK/150*-1./,RRK/150*-1./,Z/10000*0./
DATA A/0./,TIME/0./,NPKTE/150/,NRW/0/,REDION/0./
DATA ZION/0./,SQION/.04/,FEHL/.FALSE./
CALL EINGAB (ERGFIL,FEHFIL,ALPHA,R,P,H1,I1,H2,I2,C,
+          HEMM,TMAX,PROZI,HION)
ZKION=ALPHA*225./
TRAST=TMAX/NPKTE
CALL VEKBER(H1,I1,H2,I2,SQ,H)

*
* DATEICH OFFENEN :
OPEN(11,FILE=FEHFIL,STATUS='NEW',FORM='UNFORMATTED')
OPEN(12,FILE=TTHEFIL,STATUS='NEW')

*
* AGGLOMERATION :
10  Z(1)=Z(1)+REDION-AGES
    TIME=TIME+1.
    REDION=ZKION*P*EXP(-R/TIME)
    ZKION=ZKION-REDION
    REDION=REDION*(1.-PROZI/100.)
    ZION=ZION+REDION*PROZI/100.
    AGES=0.
    SGES=0.
    VORRAT=Z(1)
    DO 20 I=9999,1,-1
      S=C*Z(1)*Z(I)*SQ(I)
      SGES=SGES+S
      IF (I .EQ. 1) SGES=SGES+S
      A=S*H(I)
      IF (I .GT. 68) A=A*HEMM
      IF (A .GT. Z(I)) THEN
        WRITE(12, '(//X, "FEHLER: MEHRFACHEREIGNISSE AN"',I6,
+          " "ER-TEILCHEN"') ) I
        FEHL=.TRUE.
        GOTO 999
      END IF
      Z(I)=Z(I)-A
      Z(I+1)=Z(I+1)+A
      AGES=AGES+A
20  CONTINUE
    S=C*VORRAT*ZION*SQION
    SGES=SGES+S
    A=S*HION
    Z(2)=Z(2)+A
    ZION=ZION-A
    AGES=AGES+A
    IF (SGES .GT. VORRAT) THEN
      FEHL=.TRUE.
      WRITE(12, '(2X, "FEHLER: MEHRFACHEREIGNISSE AN ATOMEN (")')
      GOTO 999
    END IF
    CALL CHECK(TIME,TRAST,NOW)
    IF (NOW) THEN
      NRW=NRW+1
      RRK(NRW)=REDION
      AZK(NRW)=VORRAT
      CALL NMRAS(TZ,TZK,NRW)
    END IF
    IF (TIME .LT. TMAX) GOTO 10

```

* ERGEBNIS SPEICHERN UND DATEIEN SCHLIESSEN :

```
*
* 999 WRITE(11) ALPHA,R,P,H1,I1,H2,I2,C,HEMM,TMAX,TZK,AZK,
* +      RRK,Z,ZKION,NPKTE,PROZI,HION,FEHL
*   CLOSE(UNIT=11,STATUS='KEEP')
*   IF (FEHL)      CLOSE(UNIT=12,STATUS='KEEP')
*   IF (.NOT.FEHL) CLOSE(UNIT=12,STATUS='DELETE')
*   STOP
*   END
```

*
*
*
*
*
*
*

SUBROUTINE EINGAB(ERGFIL,FEHFIL,ALPHA,R,P,H1,I1,H2,I2,C,
+ HEMM,TMAX,PROZI,HION)

```
*
*   REAL      ALPHA,PROZI,HION,R,P,H1,H2,C,HEMM,TMAX
*   INTEGER    I1,I2
*   CHARACTER  ERGFIL*16,FEHFIL*16
```

```
*
*   READ(5,'(A16)') ERGFIL
*   READ(5,'(A16)') FEHFIL
*   READ(5,*) ALPHA
*   READ(5,*) PROZI,HION
*   READ(5,*) R,P
*   READ(5,*) H1,I1
*   READ(5,*) H2,I2
*   READ(5,*) C
*   READ(5,*) HEMM
*   READ(5,*) TMAX
*   RETURN
*   END
```

*
*
*
*
*
*
*
*
*

SUBROUTINE VEKBER(H1,I1,H2,I2,SQ,H)

```
*
*   REAL      H1,H2,SQ(10000),H(10000)
*   REAL      X,Y,D1,D
*   INTEGER    I1,I2
*   DATA      D1/.2/
*   * HILFSVARIABLEN BERECHNEN:
*     Y=(I2*LOG(H2)-I1*LOG(H1))/(LOG(H1)-LOG(H2))
*     X=-(I1+Y)*LOG(H1)
*   * VEKTOREN BERECHNEN:
*     DO 10 I=1,10000
*       H(I)=EXP(-X/(I+Y))
*       D=(I/34.676)**(1./3.)
*       SQ(I)=(D+D1)*(D+D1)/4.
*   10 CONTINUE
*   RETURN
*   END
```

*

```
*
*
*
*
* -----
*      SUBROUTINE CHECK (TIME,TRAST,NOW)
*
*      REAL      TALT,TIME,TRAST
*      LOGICAL   NOW
*      DATA TALT/0./
*      SAVE TALT
*      NOW=.FALSE.
*      IF (TALT+TRAST .GT. TIME) GOTO 999
*          TALT=TALT+TRAST
*          NOW=.TRUE.
*
* 999  RETURN
*      END
*
*
*
*
* -----
*      SUBROUTINE NMRAST (Z, TZK, NRW)
*
*      REAL      Z (10000), TZK (8,150), I, GV (8)
*      INTEGER   I, NRW, NMR
*      DO 10 N=1,8
*          GV (N)=0.
*
* 10   CONTINUE
* * GROSSENVERTEILUNG IM NM-RASTER ERMITTELN :
*      NMR=1
*      DO 20 I=5,10000
*          I=(I/34.676)**(1./3.)
*          IF (I .GE. NMR+.5) NMR=NMR+1
*          GV (NMR)=GV (NMR)+Z (I)
*
* 20   CONTINUE
* * KURVENWERTE IN TZK SPEICHERN:
*      DO 30 N=1,8
*          TZK (N, NRW)=GV (N)
*
* 30   CONTINUE
*      RETURN
*      END
```

Die Werte der Variablen D1 und SQION in den Rechnungen aus Abschnitt 2.2.3 waren entsprechend der Gleichung zur Berechnung des Teilchendurchmessers aus der Atomanzahl:
D1 = .3067 und SQION = .2

Die vorliegende Arbeit entstand in der Forschungsgruppe "Angewandte Katalyse" der Universität Bremen unter der Betreuung von Prof. Dr. G. Schulz-Ekloff und Prof. Dr. N.I. Jaeger. Beiden möchte ich für die zahlreichen anregenden Diskussionen sehr herzlich danken.

Mein Dank gilt ebenfalls den Mitarbeitern der Forschungsgruppe für ihre Hilfsbereitschaft und für das freundliche Arbeitsklima.

Insbesondere bedanke ich mich bei Frau G. Wildeboer, Herrn A. Kleine und Frau R. Nowak für die äußerst fruchtbare und angenehme Zusammenarbeit.

Den Mitarbeitern in den technischen Werkstätten und im Rechenzentrum der Universität danke ich für ihre Unterstützung.

